

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.,

THESE

de DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Université de PARIS VI

par

Monsieur Philippe GUIDEE

Ingénieur E.S.E.

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

Sujet de la thèse : Application de méthodes électriques à la comparaison
des mobilités respectives des ions Li^+ et Na^+ dans
les verres de silicates.

Soutenue le 11 Juin 1971

devant la commission d'examen :

Monsieur R. FREYMANN	Président
Monsieur F. ABELES	Examineur
Monsieur L. PROD'HOMME	Rapporteur
Monsieur I. PEYCHES	
Madame A. WINTER	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE
de DOCTEUR - INGENIEUR

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Université de PARIS VI

par

Monsieur Philippe GUIDEE

Ingénieur E.S.E.

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

Sujet de la thèse : Application de méthodes électriques à la comparaison
des mobilités respectives des ions Li^+ et Na^+ dans
les verres de silicates.

Soutenue le 11 Juin 1971

devant la commission d'examen :

Monsieur R. FREYMANN	Président
Monsieur F. ABELES	Examineur
Monsieur L. PROD'HOMME	Rapporteur
Monsieur I. PEYCHES	
Madame A. WINTER	



J'exprime ici à Monsieur le Professeur FREYMANN ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de soutenir ce travail dès ses débuts en parrainant cette thèse et d'assurer la présidence du jury .

Que Monsieur le Professeur ABELES , professeur à la Faculté des Sciences de Paris , et Monsieur PEYCHES , Membre de l'Académie des Sciences , qui ont accepté de faire partie du jury , reçoivent ce témoignage de ma reconnaissance .

Je remercie Madame WINTER et Monsieur PROD'HOMME qui m'ont permis de préparer cette thèse dans le cadre de mon travail au LABORATOIRE DES VERRES et ont bien voulu être membres du jury .

Je prie Monsieur ROUX , directeur-adjoint de l'équipement EDF, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir conseillé la préparation d'une thèse de Docteur-Ingénieur.

J'exprime à tout le personnel du Laboratoire des Verres, chercheurs et techniciens, mes remerciements pour leurs conseils et leurs encouragements, ainsi que pour le travail qu'ils ont accompli pour moi.

Je remercie Madame PLANCHENAUULT et Madame GELEOC pour leur collaboration dans la réalisation pratique de ce document.

Que les personnes qui, de près ou de loin, m'ont fait part de leurs remarques et de leurs conseils et m'ont encouragé à persévérer, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

	pages
I - INTRODUCTION	1
II - BASES THEORIQUES	2
1 - <u>Conductibilité électrique</u>	2
A - Nature de la conduction électrique	2
B - Variation thermique de la conductibilité ..	3
2 - <u>Absorption diélectrique</u>	4
3 - <u>Polarisation électrolytique</u>	6
III - METHODES EXPERIMENTALES	7
1 - <u>Dispositif de mesure pour les propriétés conduc-</u> <u>trices et diélectriques</u>	7
2 - <u>Détermination du spectre hertzien de l'absorp-</u> <u>tion diélectrique</u>	7
3 - <u>Cellule de mesure pour l'étude de la polarisation</u> <u>électrolytique</u>	9
IV - NATURE DES ECHANTILLONS	12
V - RESULTATS EXPERIMENTAUX	14
1 - <u>Mesures de résistivité en courant continu</u>	14
2 - <u>Mesures d'absorption diélectrique à la tempéra-</u> <u>ture ambiante</u>	14
3 - <u>Spectre d'absorption diélectrique</u>	16
4 - <u>Polarisation électrolytique</u>	22
a) Courant de charge	22
b) Courant de décharge	28
c) Aspect des électrodes	33
VI - INTERPRETATION	37
1 - <u>Résistivité</u>	37
2 - <u>Absorption diélectrique</u>	40
a) Température	42
b) Type d'alcalin	45
c) Pourcentage en alcalin	47
- Cas du lithium	47



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556004_0020

Table des matières (suite)

- Cas du sodium	49
3 - <u>Polarisation électrolytique</u>	49
4 - <u>Relation avec divers résultats expérimentaux</u> ..	54
VII - CONCLUSION	59

I - INTRODUCTION

L'observation d'une migration ionique au sein de certains types de verres par application d'un champ électrique sur un échantillon placé dans des conditions expérimentales appropriées, permet de vérifier certaines théories sur la structure de l'état vitreux et en particulier d'apporter des éléments nouveaux quant au caractère électronique ou ionique de la conductibilité électrique du verre d'une part, quant au mécanisme de transport des charges d'autre part.

L'étude entreprise a pour but de préciser le degré de mobilité des porteurs ioniques par l'étude de la conductibilité électrique, de l'absorption diélectrique et aussi de la polarisation électrolytique du verre. Jusqu'à présent, de nombreux auteurs - Mazurin (1), Stevels (2), Müller (3), Charles (4), Taylor (5) - ont exposé les résultats d'expériences portant sur les variations de la conductibilité et de l'absorption diélectrique avec la composition des verres, à la température ambiante comme aux températures basses ou élevées. A partir des résultats obtenus, on peut lier de façon qualitative les propriétés électriques aux constantes physico-chimiques des composants de l'échantillon étudié (3).

Dans le cadre d'une étude de la polarisation électrolytique de verres à forte teneur en alcalins, nous nous proposons non seulement de suivre le processus d'accumulation des charges électriques déplacées par l'application prolongée d'un champ continu, mais encore de contrôler comment l'équilibre rompu se rétablit lorsque l'échantillon ainsi polarisé se décharge dans un circuit extérieur. On pourra alors rapprocher les résultats obtenus de certaines caractéristiques des composants, telles que les rayons ioniques, les valences et les énergies de dissociation, en tenant compte de la multiplicité des facteurs agissant sur la conduction électrique.

Cette étude de la mobilité des porteurs ioniques a été effectuée sur deux séries de verres de silicates, les uns lithiocalciques, les autres sodocalciques. Nous avons en outre observé le comportement d'un verre de silicate et de phosphate à alcalins mixtes lithium et sodium. En effet la polarisation électrolytique est directement liée à la migration alcaline : les verres dépourvus d'alcalins ne donnent naissance à pratiquement aucun phénomène mettant en évidence un déplacement ionique.

II - BASES THEORIQUES

L'interprétation des phénomènes électriques dans le verre repose sur la théorie de Zachariasen (6) selon laquelle les ions positifs non incorporés à une structure irrégulière compensent les charges négatives d'ions d'oxygène inclus dans le réseau désordonné. Ces ions positifs correspondent aux modificateurs du réseau : alcalins comme Li^+ , Na^+ , K^+ , alcalino-terreux tels que Ca^{++} ou métalliques comme Cu^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} .

1 - Conductibilité électrique

A - Nature de la conduction électrique - Le verre silico-alcalin peut être considéré comme un électrolyte dont les ions positifs alcalins sont pratiquement les seuls à pouvoir se déplacer. Même si la conduction électronique n'est pas totalement négligeable, le caractère ionique de la conductibilité est prépondérant et se manifeste de façon plus complexe que le précédent, car il fait appel à des porteurs divers, alors que les électrons agissent proportionnellement à leur nombre selon la loi de Faraday.

En outre l'existence au sein de la structure vitreuse de divers porteurs donne naissance, sous l'action d'un champ électrique continu, à une polarisation interne résultant d'une modification de la distribution des charges électriques par déplacement ou orientation polaire des ions.

L'influence propre des différents oxydes entrant dans la composition du verre sur la mobilité des porteurs ioniques, dépend des trois facteurs principaux suivants :

a) - le rayons ionique - la mobilité des ions en migration dépend du rayon ionique, mais cette faculté ne peut jouer qu'en faveur d'un ion dissocié et reste en outre conditionnée par la structure plus ou moins lacunaire du milieu étudié.

b) - le type de liaisons - on sait que les éléments modificateurs : Li, Na, Ca, se trouvent à l'intérieur du verre à l'état ionique. En effet la relation proposée par Pauling (7), qui relie les différences d'électronégativité au pourcentage d'ionicté des liaisons,

permet de penser que les liaisons Oxygène-Lithium, Oxygène-Sodium et Oxygène-Calcium, sont ioniques à 80 %, alors que les liaisons Silicium-Oxygène sont covalentes dans une proportion supérieure à 50 %. Par conséquent l'énergie d'ionisation n'intervient pratiquement pas dans les phénomènes de conduction.

c) - l'énergie de dissociation - l'énergie de dissociation U_d , nécessaire à la rupture des liaisons alcalin-oxygène, traduit l'aptitude particulière de certains ions à se séparer du réseau avant de migrer sous l'influence du champ électrique. Aussi est-elle directement liée à la migration alcaline.

B - Variation thermique de la conductibilité - La probabilité σ pour que l'énergie des vibrations thermiques auxquelles est soumis un ion dépasse l'énergie de dissociation U_d est égale à :

$$\sigma = e^{-U_d/KT}$$

où K est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

En désignant par n_0 le nombre d'ions par unité de volume, on définit le nombre d'ions d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation U_d , par :

$$n = \sigma \cdot n_0 = n_0 \cdot e^{-U_d/KT}$$

Une fois dissocié, l'ion ne peut se déplacer qu'en franchissant des barrières de potentiel ; pour cela, il faut qu'un site vacant lui permette de migrer dans la direction du champ. Dans ce cas, les ions peuvent se recombinaer après diminution de leur énergie cinétique, de sorte que la probabilité σ' de chacun de ces ions de demeurer à l'état dissocié, est égale au rapport du nombre de sites occupés au nombre de sites vacants :

$$\sigma' = \frac{n_0 - n'}{n'} = \frac{n_0}{n'}$$

où n' est le nombre des sites vacants, c'est à dire le nombre d'ions dissociés par unité de volume.

La probabilité σ' étant par définition égale à n'/n , on obtient :

$$n' = n_0 \cdot e^{-U_d/2KT}$$

Ce caractère exponentiel de la fraction d'ions dissociés en fonction de l'énergie de dissociation et de la température expérimentale conduit à la loi de Rasch et Hinrichsen :

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{E_c/RT}$$

$$\text{Log } \rho = A + B/T$$

La variation thermique de la résistivité permet d'obtenir l'énergie d'activation de conduction E_c qui correspond à la pente des droites du diagramme de Rasch et Hinrichsen. Cette énergie se calcule par la formule :

$$E_c = \frac{R}{M} \cdot \frac{\log \rho_2 - \log \rho_1}{1/T_2 - 1/T_1}$$

où R est la constante de Boltzmann et M le logarithme décimal de e .

2 - Absorption diélectrique

La présence d'ions mobiles au sein de la structure vitreuse fait du verre un matériau diélectrique qui présente une polarisation par orientation et une polarisation par déformation ; il en découle l'existence, sous l'effet d'un champ alternatif, d'une absorption diélectrique par relaxation dipolaire. Les paires ions mobiles - lacunes forment des dipôles et l'écartement entre deux positions possibles immédiatement voisines de l'ion constitue la distance de saut ; cette dernière correspond donc au libre parcours moyen qu'accomplit l'ion en franchissant les barrières de potentiel ; pour cela l'ion absorbe une partie de l'énergie du champ excitateur et cette absorption diélectrique présente un maximum à la fréquence de résonance.

En assimilant le verre à un solide dipolaire, on peut utiliser la représentation de Cole et Cole issue directement des équations de Debye sous leur forme générale :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\psi(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{\psi(\tau) \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ϵ' est la partie réelle de la permittivité diélectrique, ϵ_{∞} et ϵ_s ses limites lorsque la fréquence tend vers l'infini et vers zéro; ϵ'' est la partie complexe de la permittivité ; $\psi(\tau)$ est la fonction de distribution des temps de relaxation τ et ω est la pulsation du champ excitateur. En représentation de Cole et Cole, la fréquence joue le rôle de paramètre et on obtient les variations de ϵ'' en fonction de ϵ' .

Dans le plan complexe, l'équation du cercle de Cole et Cole s'exprime sous la forme :

$$\epsilon' - j \epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 - (j \omega \tau_a)^{(1-\alpha)}}$$

α est une constante positive inférieure à l'unité qui doit être interprétée comme un facteur de dispersion des temps de relaxation réels autour de la valeur moyenne τ_a . Ce facteur est déterminé numériquement à partir de l'angle φ que fait dans la représentation de Cole et Cole le rayon du cercle en passant par le point de coordonnées $(\epsilon_{\infty}, 0)$ avec l'axe des abscisses par :

$$\alpha = \frac{2 \varphi}{\pi}$$

φ étant exprimé en radians.

Le paramètre $p_c = 1 - \alpha$ permet d'évaluer numériquement le degré de connectivité du réseau, c'est à dire l'uniformité et la rigidité des liaisons entre les porteurs ioniques et la structure du verre. Lorsque la dispersion des temps de relaxation est nulle, la connectivité est maximale et l'arc de cercle de Cole et Cole devient un demi-cercle centré sur l'axe des abscisses ($\alpha = 0$, $p_c = 1$); cet axe est la limite de l'arc de cercle lorsque la dispersion tend vers l'infini, ce qui correspond à un relâchement des liaisons contribuant à la connectivité ($\alpha = 1$, $p_c = 0$).

En faisant varier la température, on détermine la valeur de l'énergie d'activation de relaxation E_r à partir de l'expression de la fréquence de résonance :

$$\nu_c = \nu_0 \cdot e^{-E_r/RT}$$

où ν_0 désigne la fréquence de vibration des ions dans la matrice, R la constante de Boltzmann et T la température absolue.

On déduit de l'expression précédente :

$$E_r = \frac{R}{M} \cdot \frac{\log \nu_1 - \log \nu_2}{1/T_2 - 1/T_1}$$

E_r représente donc la pente des droites figurant les variations du logarithme de la fréquence de résonance en fonction de l'inverse de la température absolue.

3 - Polarisation électrolytique

Ce troisième moyen d'étude de la mobilité des porteurs ioniques dans le verre concerne la migration ionique effectuée sous l'influence d'un champ électrique prolongé. On produit alors une déformation profonde de la répartition des charges électriques à l'intérieur de l'échantillon qui se traduit en fonction du temps par :

- a) - la variation du courant de charge.
- b) - la variation du courant de décharge.

En outre le contrôle des altérations au niveau des électrodes doit apporter des informations complémentaires sur les phénomènes observés.

L'allure des variations du courant de charge est lié directement à la variation de la conductivité ionique en fonction du temps de charge et au type d'alcalin présent dans le verre, c'est à dire à la formation d'une couche plus ou moins résistive au niveau des électrodes. Mais l'équilibre électrique rompu pendant la charge tend à se rétablir à la décharge en donnant naissance à un courant de dépolarisation qui dépend de la mobilité des ions et du mécanisme de leur transport.

III - METHODES EXPERIMENTALES

1 - Dispositif de mesure pour les propriétés conductrices et diélectriques -

Nous avons conduit notre expérimentation à des températures moyennement élevées, c'est à dire de 100°C à 300°C . Pour cela nous avons spécialement conçu une cellule de mesure permettant une détermination précise aussi bien de la résistivité que de l'absorption diélectrique. Cette cellule utilise les échantillons sous la forme de disques d'environ 40 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur dont les faces, parfaitement planes et polies, sont recouvertes d'une couche d'or obtenue après étalement d'une solution liquide et évaporation du solvant par chauffage à 350°C .

Les caractéristiques essentielles de cette cellule (fig.1) sont :

- a) - la possibilité de résister à des températures atteignant 450°C
- b) - la possibilité d'utiliser des échantillons dont les faces planes ne sont pas parfaitement parallèles, tout en garantissant un contact rigoureux : pour cela, les plateaux, dorés par dépôt cathodique sous vide, sont, l'un fixe, l'autre monté sur rotule orientable et bloquable.
- c) - le maintien d'une résistance d'isolement élevée à haute température par l'utilisation d'une tige de silice à conducteur central.

La gamme de températures choisie : 100°C à 300°C , correspond à un domaine où nous avons pu déterminer la résistivité avec précision au moyen d'un mégohmmètre classique (sans avoir de problèmes d'effets de main et de polarisation électrostatique liés à des résistivités élevées). Elle permet aussi d'obtenir dans la majorité des cas des fréquences de résonance de l'absorption diélectrique situées dans les limites d'accord du pont de capacitance utilisé en pont de Schering.

2 - Détermination du spectre hertzien de l'absorption diélectrique

Le spectre hertzien de l'absorption diélectrique a été déterminé au pont de Schering dans la gamme de fréquences : 100 Hz - 160 KHz par

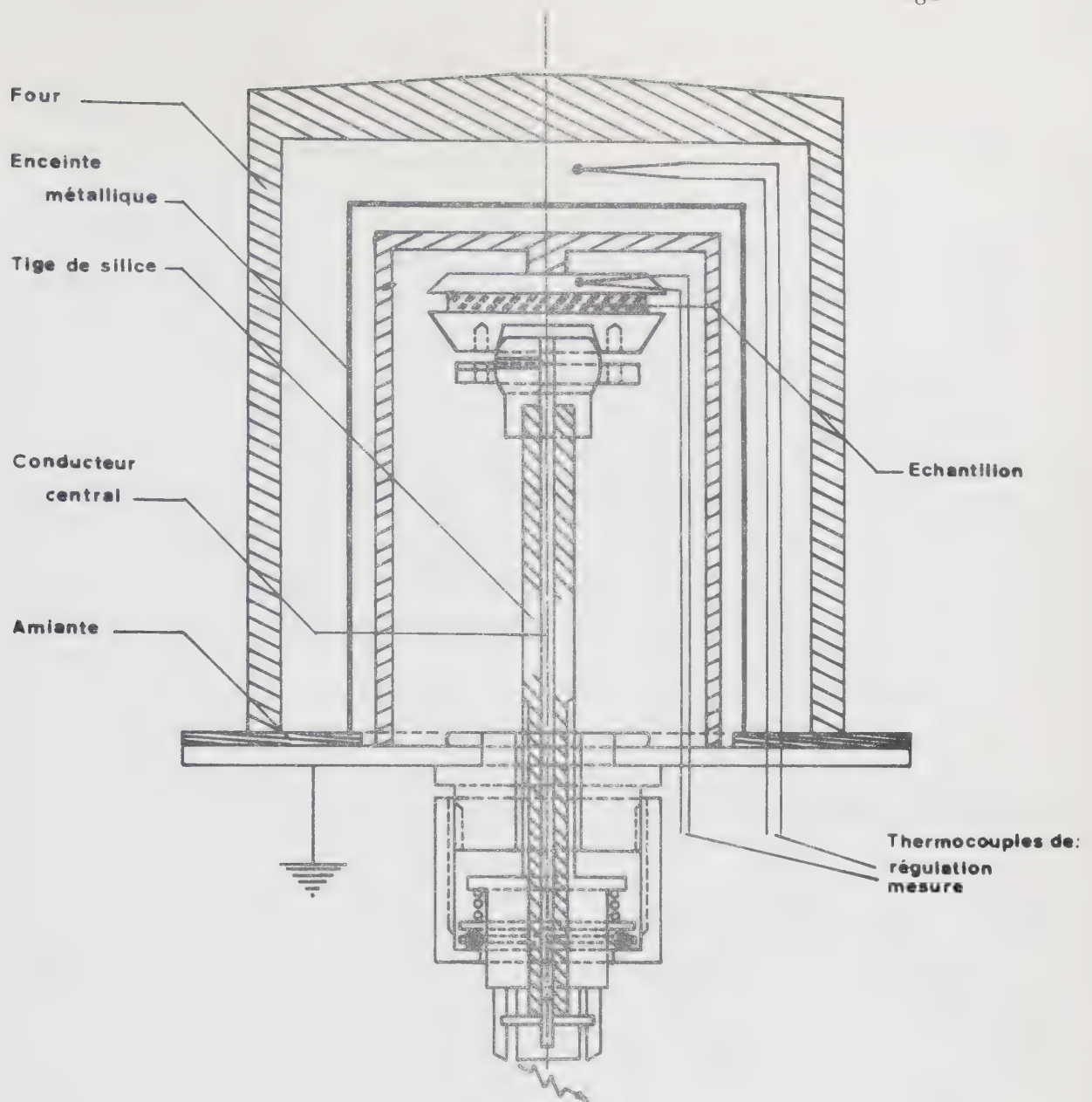


FIG n°1: Cellule expérimentale de mesure.

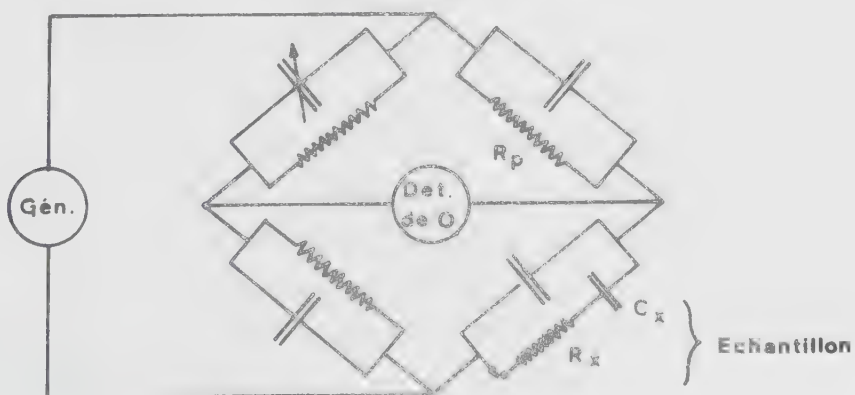


FIG n°2: Pont de Schering avec résistance de compensation R_p .

la méthode de substitution en utilisant une résistance de compensation (fig.2) : nous avons adapté la méthode classique au cas de substances à fortes pertes et à constante diélectrique élevée (8) en plaçant en parallèle dans la branche du pont contenant le condensateur de tarage une résistance pure R_p . Nous avons relevé le diagramme de Cole et Cole pour diverses températures très voisines encadrant la température pour laquelle on obtient la compensation exacte.

Cette méthode, récemment mise au point au laboratoire (9), nous a permis de tracer les arcs de cercle de Cole et Cole avec une précision suffisante pour déterminer ϵ_∞ , ϵ_s et ϵ'' max. à moins de 5% près. Grâce aux droites équifréquences tracées sur le diagramme complet de Cole et Cole (fig.3), nous pouvons déterminer la fréquence critique d'absorption, échappant ainsi aux difficultés liées à la méthode des pertes totales (5), (8).

3 - Cellule de mesure pour l'étude de la polarisation électrolytique

L'étude de la polarisation électrolytique a nécessité l'emploi d'une cellule différente en raison de la haute tension utilisée (1800 V.) et de la forme parallélépipédique de l'échantillon. Celui-ci a environ 1 cm de hauteur et 1,2 cm de base ; il est disposé dans la cellule de mesure entre deux armatures en acier inoxydable poli, l'ensemble étant placé dans un four dont la température est stabilisée à 300°C (fig.4 p.11)

Un problème particulièrement délicat est posé par la nature des électrodes métalliques et surtout par la qualité de leur contact avec la surface du verre. Puisqu'il s'agit de provoquer une électrolyse du verre, le métal des électrodes ne doit posséder qu'une faible réactivité chimique vis-à-vis des dépôts provenant de la migration alcaline. On dispose donc entre les faces métallisées de l'échantillon et les armatures de la cellule de mesure deux lames de platine poli assurant par leur malléabilité un contact plus rigoureux et par leur inaltérabilité une observation plus fidèle de la polarisation électrolytique.

Silicate sodocalcique

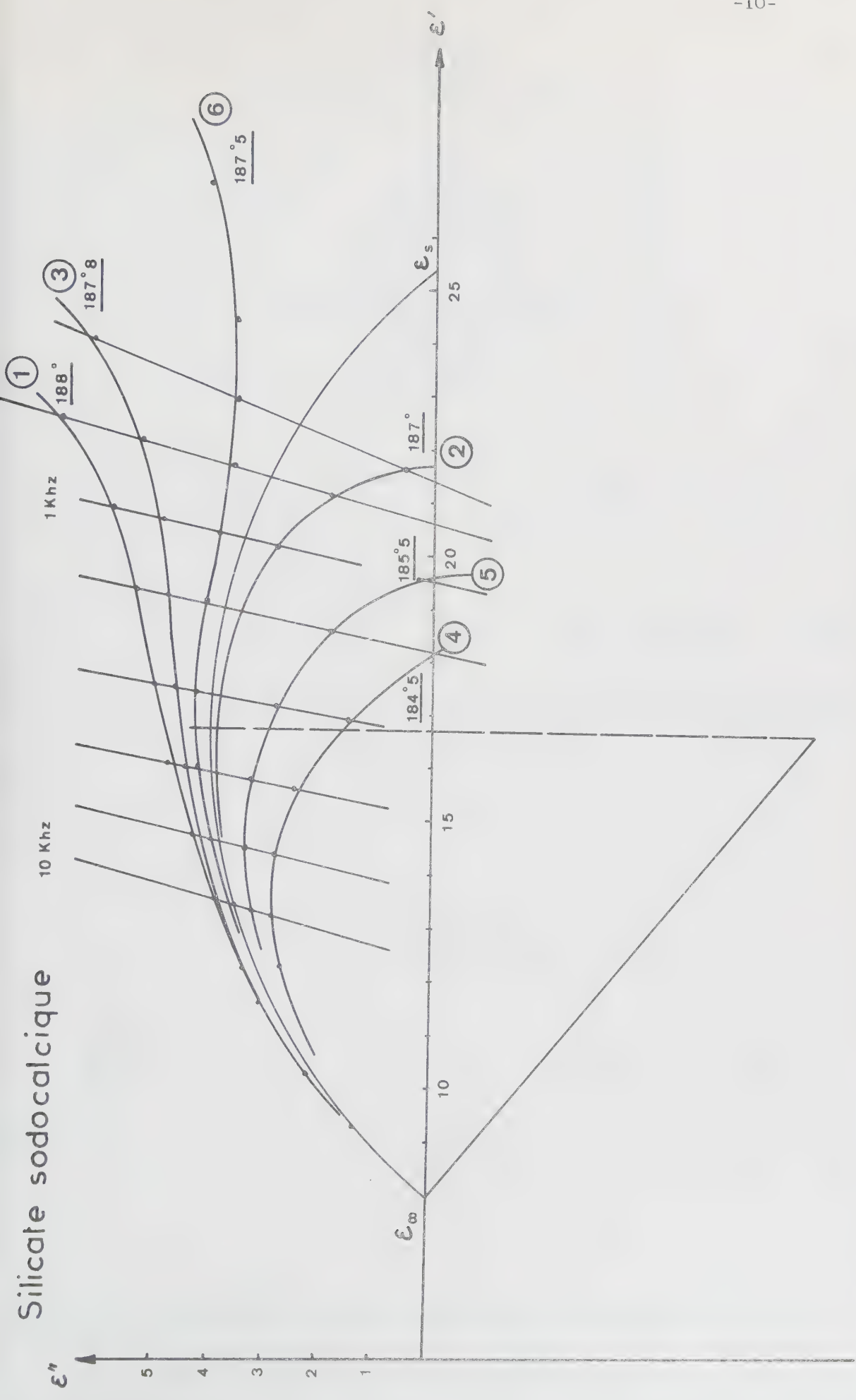
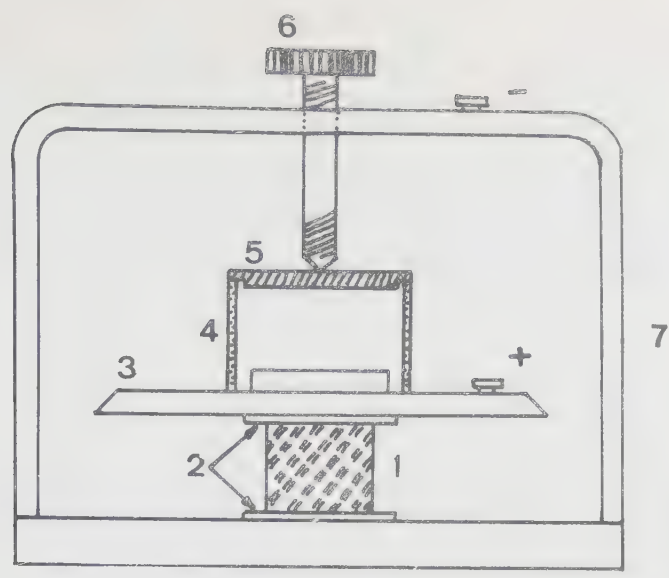


FIG n° 3 : Exemple de tracé d'un cercle de Cole-Cole par la méthode de compensation.



- | | |
|---|------------------------------------|
| 1 : Echantillon de Verre étudié | 4 : Bague d'isolement en silice |
| 2 : Electrodes de platine | 5 : Rondelle métallique de serrage |
| 3 : Plateau de contact électrique
(pôle positif) | 6 : Vis à pointeau de serrage |
| | 7 : Bâti métallique (pôle négatif) |

FIG n°4 : Cellule expérimentale pour l'étude de la polarisation électrolytique .

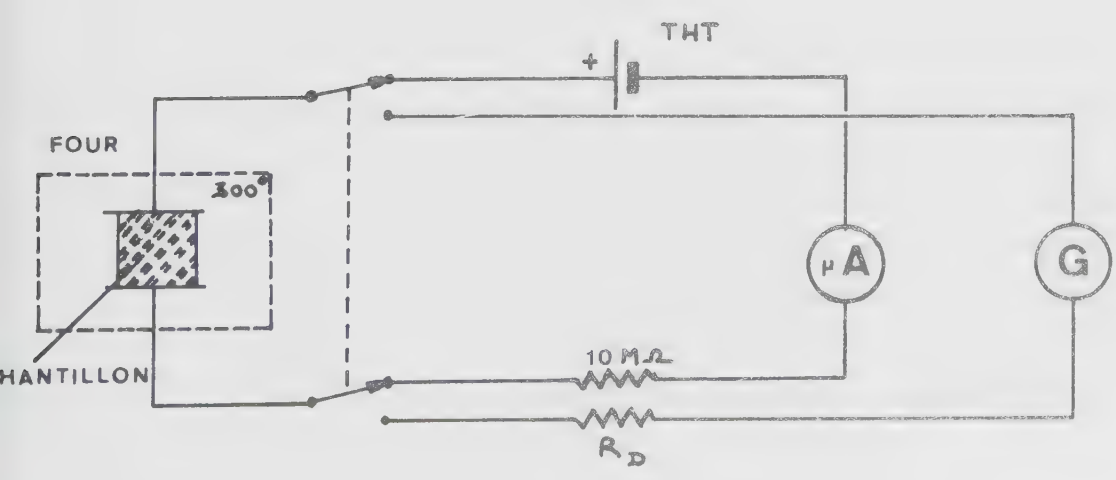


FIG n°5 : Schéma électrique pour l'étude de la polarisation électrolytique .

Une haute tension continue stabilisée est appliquée à l'échantillon conformément au schéma de la figure n°5. Dans le circuit de charge, on place en série un microampèremètre et une résistance de protection de 10 Mohm. Un commutateur permet de passer instantanément au circuit de décharge qui comprend en série une résistance de 100 Mohm et un galvanomètre shunté que l'on peut associer éventuellement à un suiveur de spot.

IV - NATURE DES ECHANTILLONS

1 - Nous avons étudié deux séries de verres de silicates ternaires à teneur élevée en alcalins (sodium ou lithium), la présence de calcium étant destinée à stabiliser les fontes. Les proportions moléculaires sont modifiées de façon à obtenir dans chaque série trois compositions homologues (tableau n°1).

a) - Série sodocalcique - Les trois échantillons de la série sodocalcique, que nous appelons G_1 , G_2 et G_3 , ont leur teneur en soude comprise entre 15 et 27 % et sont obtenus facilement à l'état clair.

b) - Série lithiocalcique - Les mêmes proportions moléculaires ont été conservées en remplaçant le sodium par le lithium, mais les fontes contenant moins de 20 % de Li_2O n'ont pas pu être obtenues à l'état clair, cette opalisation indiquant l'existence d'une séparation de phases; ainsi l'échantillon E_1 est entièrement opalisé, alors que l'échantillon E_2 se trouve à la limite de l'opalisation, même après une trempe énergique de la fonte. Cependant nous avons vérifié par la diffraction des rayons X qu'aucune des phases séparées n'était réellement cristallisée, mais la présence de deux phases, même vitreuses, peut modifier de façon non négligeable les phénomènes de conduction ionique.

2 - Enfin, pour compléter cette étude, nous avons effectué les mesures de conductibilité électrique et de polarisation électrolytique

TABLEAU n° I : Compositions moléculaires des verres étudiés.

DESIGNATION	PROPORTIONS MOLECULAIRES -					ASPECT
	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O	
E ₁	72		13	15		OPALE
E ₂	70		10	20		LEGEREMENT OPALE
E ₃	67		6	27		CLAIR
G ₁	72		13		15	CLAIR
G ₂	70		10		20	CLAIR
G ₃	67		6		27	CLAIR
SILICOPHOSPHATE ALCALIN	50	25	7	10	8	COLORÉ

TABLEAU n° II : Valeurs expérimentales de E_c et T_{K100}.

DESIGNATION	E ₁	E ₂	E ₃	G ₁	G ₂	G ₃	SILICOPHOS- PHATE ALCALIN
E _c Kcal/mole	21,4	19,1	17,8	20,2	18,8	17,7	18,2
T _{K100} °K	454°	407°	371°	451°	407°	381°	406°

sur un verre de silicophosphate alcalin obtenu par mélange d'un verre silicosodocalcique et d'un verre de phosphate de lithium, chacun se trouvant au voisinage de la proportion stoechiométrique . Ce verre mixte possède une teneur totale en alcalins de 18 % en proportion moléculaire : ses propriétés pourront être ainsi comparées avec intérêt à celles des verres ternaires dont le pourcentage en alcalins encadre celui-là.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Mesures de résistivité en courant continu

Nous avons étudié la variation thermique de la résistivité des diverses fontes dans la gamme de températures allant de 90°C à 250°C et tracé ainsi les diagrammes de Rasch et Hinrichsen (fig.6). De ces diagrammes, nous avons déduit l'énergie d'activation de conduction E_c ainsi que les températures caractéristiques $T_{k\ 100}$ qui correspondent à une résistivité de 10^8 Ohm.cm (tableau n°11).

Ces résultats suscitent les remarques suivantes :

- a) - Les énergies d'activation de conduction E_c sont plus élevées lorsque l'alcalin est le lithium plutôt que le sodium à pourcentage moléculaire identique.
- b) - Les $T_{k\ 100}$ des fontes homologues des séries sodocalcique et lithiocalcique sont sensiblement identiques.
- c) - L'échantillon de silicophosphate alcalin possède des propriétés conductrices voisines de celles des échantillons E_2 et G_2 .

2 - Mesures d'absorption diélectrique à la température ambiante

Ces mesures ont été faites à la fréquence de 1 MHz à la température ambiante au moyen d'un Q-mètre; elles permettent ainsi de dépasser

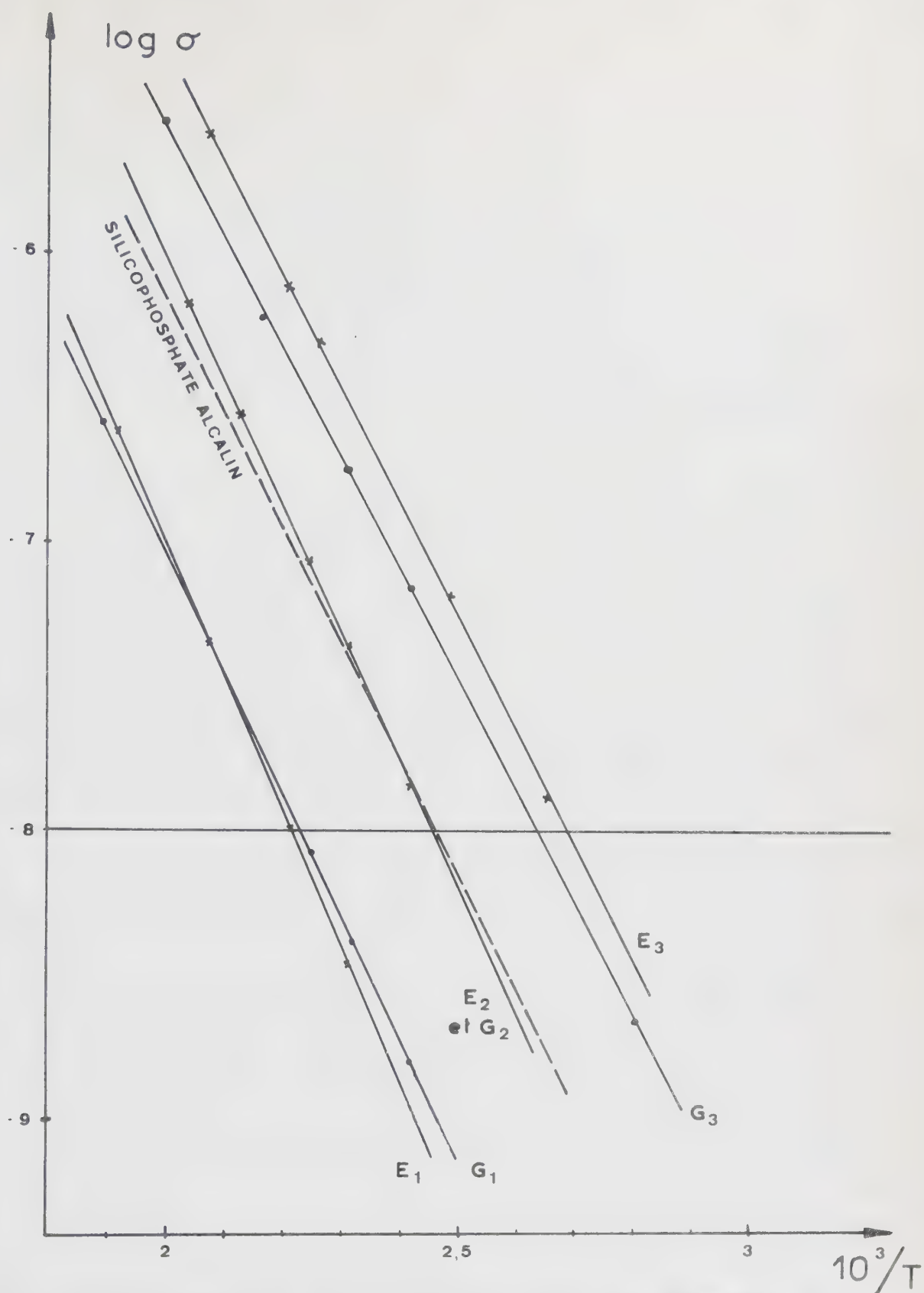


FIG n°6 : Diagrammes de conductivité de Rasch et Hinrichsen .

largement la limite supérieure du pont de capacitance qui est de 200 Khz et de s'approcher davantage de la valeur de ϵ_{∞} , qui ne varie que faiblement avec la température. Les résultats en sont donnés dans le tableau n°III, qui indique les valeurs de la permittivité ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' (partie complexe de la permittivité). Ce tableau présente également la valeur de la constante diélectrique ϵ' déterminée à température ambiante à la fréquence de 10 Khz au moyen du pont de Schering. On constate une augmentation systématique de la permittivité et de l'angle de pertes avec le pourcentage d'alcalins.

3 - Spectre d'absorption diélectrique

Ce spectre a été déterminé pour chaque échantillon des séries lithiocalcique et sodocalcique à plusieurs températures comprises entre 80°C et 300°C dans le domaine des basses fréquences (25 Hz - 160 Khz). Pour recueillir le maximum d'informations, nous avons, d'une part utilisé la représentation de Cole et Cole et tracé les arcs de cercle correspondant pour chaque verre aux températures expérimentales (fig.7 p.17) d'autre part relevé les variations de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence (fig.8 et 9 p.20 et 21).

Le tableau n°IV présente les principales données déduites des diagrammes de Cole et Cole, c'est-à-dire :

a) - les valeurs limites ϵ_{∞} et ϵ_s de la constante diélectrique ϵ' lorsque la fréquence tend vers l'infini d'une part, vers zéro d'autre part, ainsi que la dispersion de cette constante $\Delta \epsilon' = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$.

b) - le maximum ϵ''_c du facteur de pertes et la fréquence critique d'absorption ν_c .

c) - le facteur de dispersion α des temps de relaxation réels, à partir duquel on détermine le paramètre de connectivité $p_c = 1 - \alpha$.

Nous pouvons faire sur ces résultats les remarques suivantes :

1- La limite ϵ_{∞} de la constante diélectrique croît avec la température alors que la limite statique ϵ_s décroît.

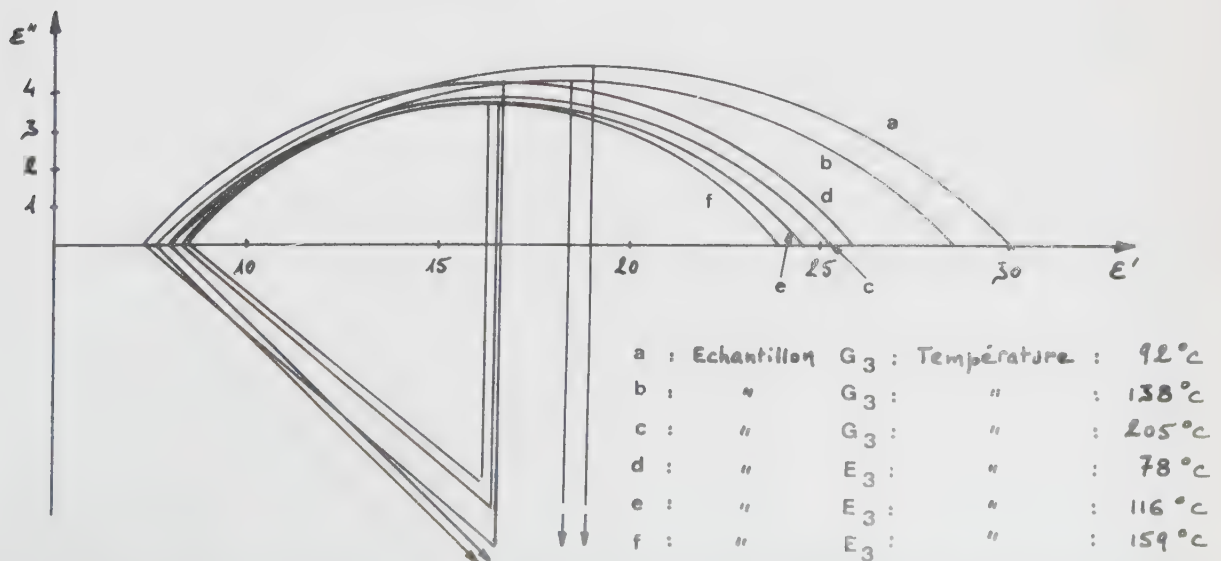
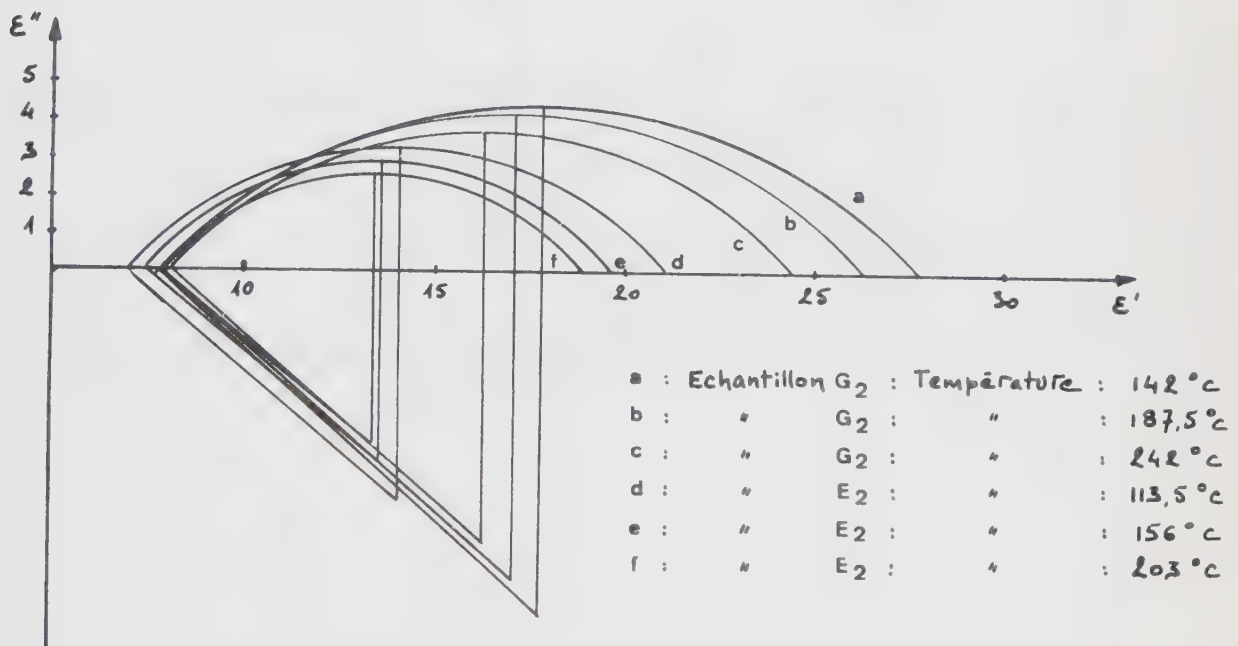
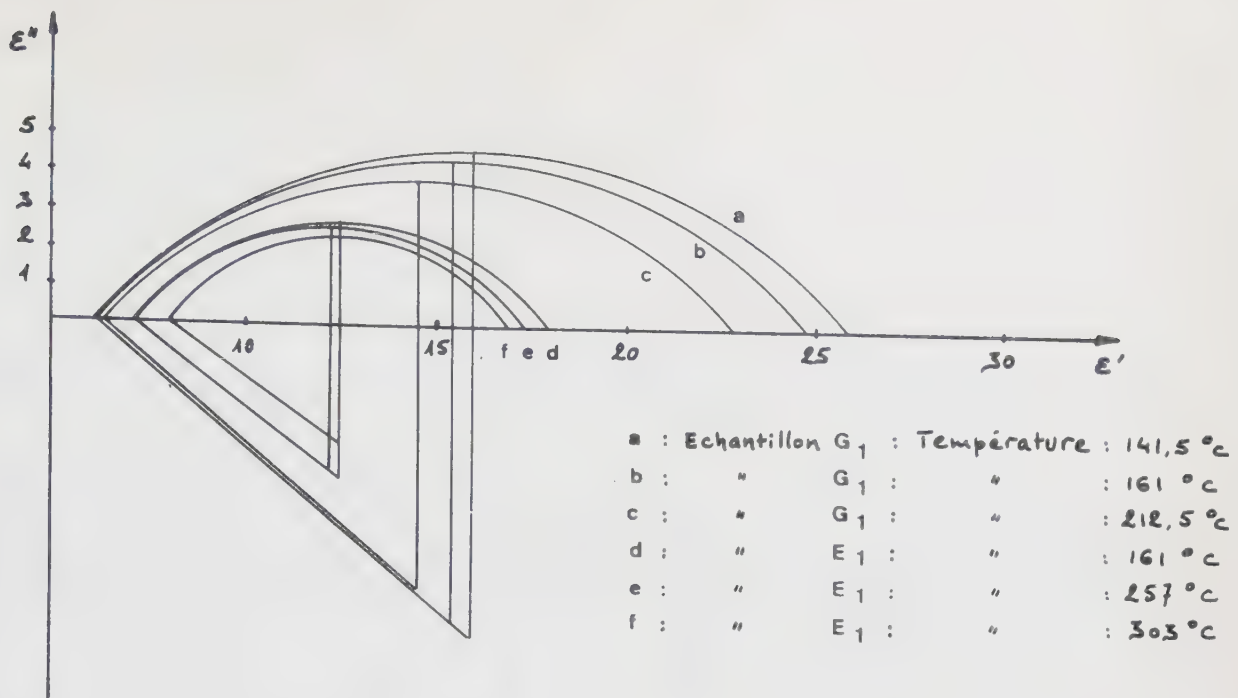


FIG n°7: Diagrammes de Cole-Cole pour les séries E et G.

TABLERAU n° III : Mesures d'absorption diélectrique à la température ambiante.

DESIGNATION	ϵ' 1 MHz Q-mètre	$\operatorname{tg} \delta$	ϵ''	$\epsilon'_{10 \text{ KHz}}$ $P_{011} + B F$
E_1	6,47	$7 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	6,55
E_2	7,03	10^{-2}	$7 \cdot 10^{-2}$	7,31
E_3	7,80	$2 \cdot 10^{-2}$	$15,6 \cdot 10^{-2}$	8,19
G_1	7,15	10^{-2}	$7,15 \cdot 10^{-2}$	7,58
G_2	7,70	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$11,55 \cdot 10^{-2}$	7,95
G_3	7,91	$2 \cdot 10^{-2}$	$15,8 \cdot 10^{-2}$	8,41

TABLEAU n° IV : Mesures d'absorption diélectrique au pont de Schering -

T °K	E ₁				E ₂				E ₃				G ₁				G ₂				G ₃			
	434	479	530	576	386,5	429	460	476,5	351	389	432		444,5	434	485,5	415	460,5	545		365	411	433,5	455	478
E _∞	7,05	7,15	7,70	8,00	7,10	7,40	7,70	7,80	7,70	8,20	8,50		6,25	6,30	6,40	7,65	7,75	8,00		7,95	8,00	8,05	8,10	8,15
E _s	17,95	17,55	17,30	17,00	20,90	19,60	19,30	18,90	25,80	24,80	24,00		25,35	24,70	22,80	27,85	26,85	24,40		30,05	27,80	27,15	26,30	25,35
E'' _c	2,65	2,55	2,55	2,40	3,10	2,90	2,65	2,60	4	3,80	3,70		4,45	4,30	3,75	4,45	4,40	3,70		4,60	4,35	4,05	3,85	3,75
log ₁₀ ν _c Hz	2,81	3,85	4,85	5,57	2,53	3,65	4,30	4,56	2,48	3,51	4,51		2,10	2,62	3,68	2,68	3,44	4,54		2,30	3,36	3,85	4,40	4,72
η ₀	0,42	0,41	0,39	0,39	0,65	0,44	0,44	0,44	0,46	0,45	0,44		0,45	0,45	0,65	0,67	0,665	0,66		0,69	0,69	0,69	0,69	0,68
p _c = 1 - η ₀	0,60				0,56				0,55				0,55				0,535				0,51			
Δε' = ε _s - ε _∞	10,9	10,2	9,6	9	13,8	12,2	11,6	11,1	18,1	16,6	15,5		19,5	18,4	16,4	20,2	18,5	16,4		22,1	20,5	19,1	18,2	17,2
(Δε'·T)	4960 ± 5 %				5290 ± 1 %				6500 ± 3 %				8010 ± 1 %				8450 ± 1 %				8250 ± 2 %			

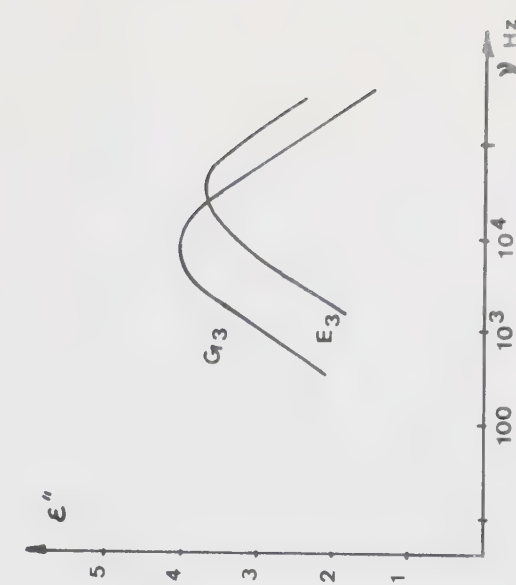
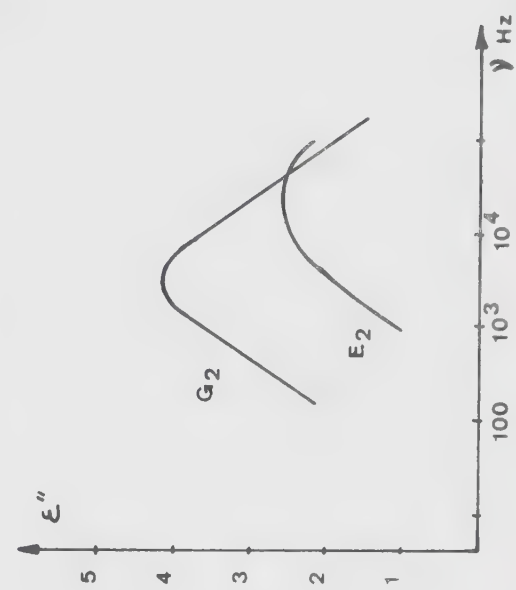
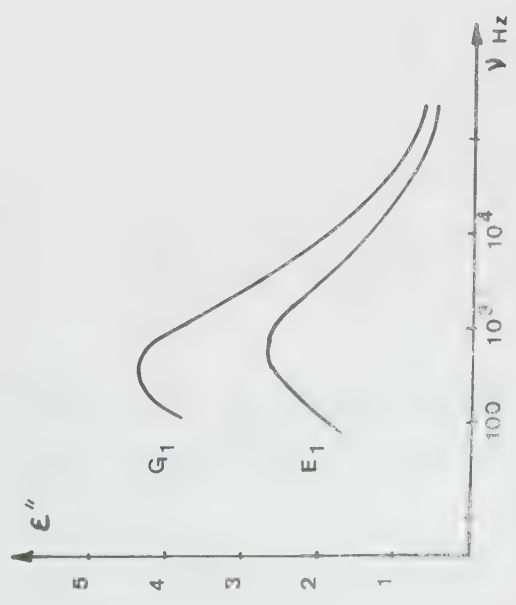
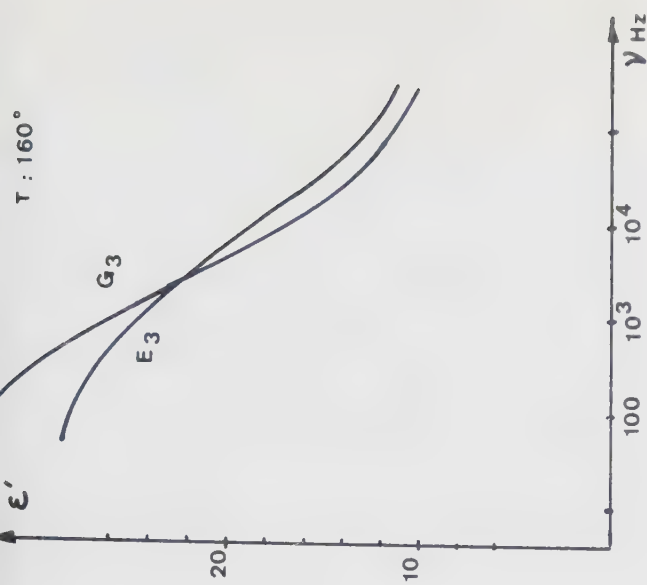
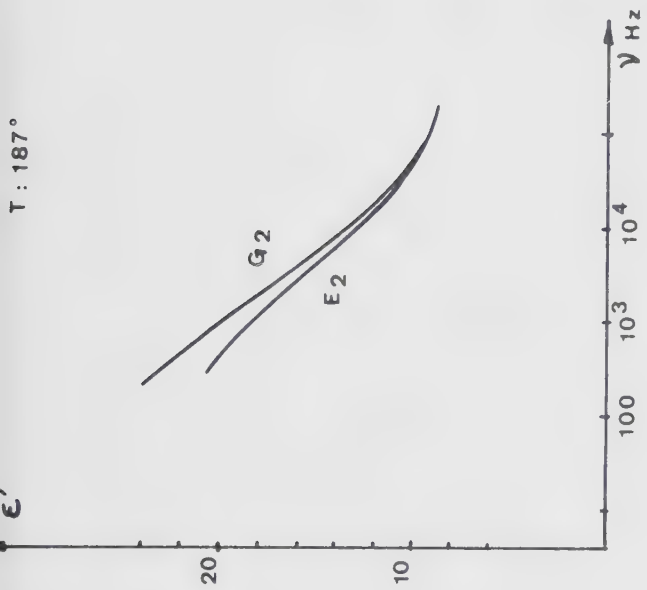
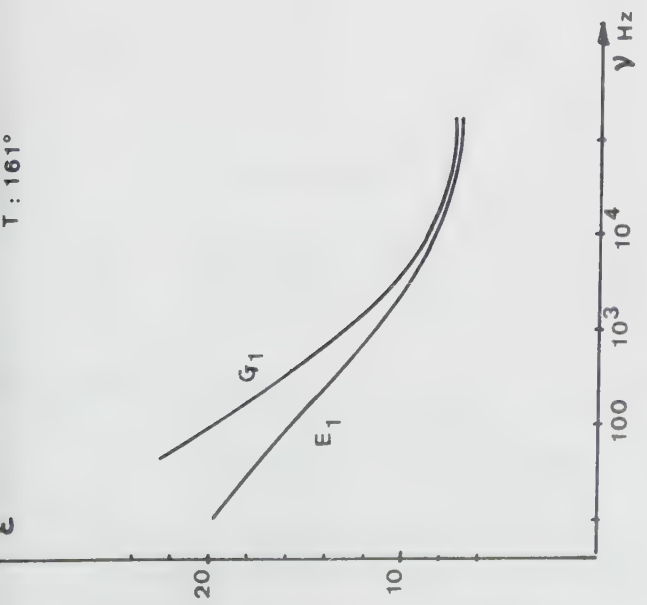


FIG n°8 : Variation de la permittivité ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' avec la fréquence dans les séries E et G (étude isotherme).

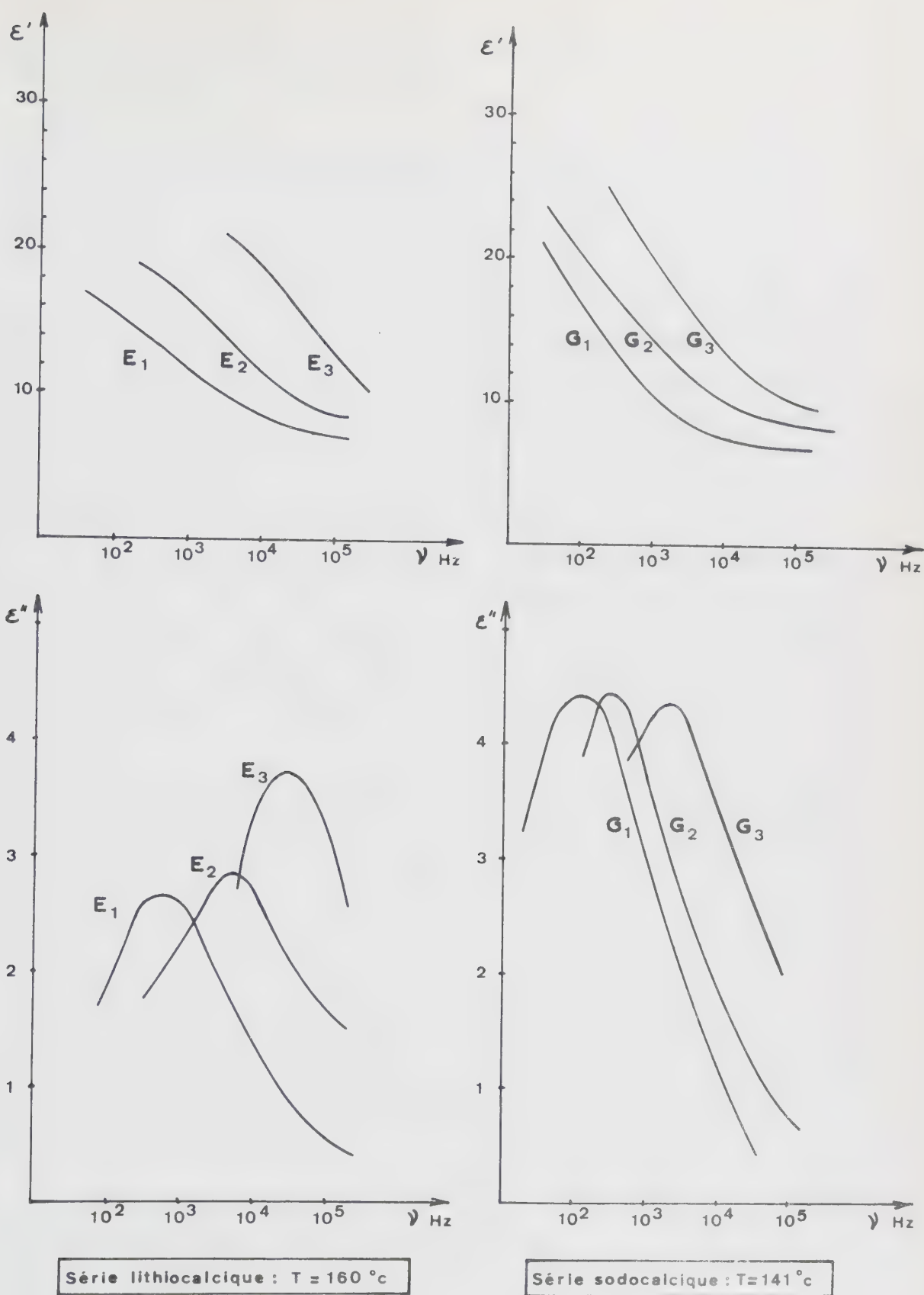


FIG n°9 : Variations de la permittivité ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' avec la fréquence pour des teneurs croissantes d'alcalin.

2 - La fréquence critique d'absorption ν_c croît avec la température alors que le maximum d'absorption ϵ''_c décroît.

3 - Le paramètre de connectivité, sensiblement constant pour chaque type de verre, est une fonction décroissante de la teneur en alcalins.

La figure n°10 indique les variations de la fréquence critique d'absorption ν_c avec la température : le diagramme se présente sous la forme de droites dont la pente correspond à l'énergie d'activation de relaxation E_r . Cette énergie E_r est comparée dans le tableau n°V p.24, à l'énergie d'activation de conduction E_c déterminée précédemment : nous constatons que ces deux énergies d'activation sont sensiblement voisines. Théoriquement l'énergie E_c devrait être légèrement supérieure à E_r puisqu'elle correspond à la barrière de potentiel la plus élevée franchie par un ion au cours de sa migration à travers le réseau : (10); c'est précisément cette barrière qui constitue la limite supérieure des énergies d'activation relatives au verre considéré (figure n°11 p.25). Mais la précision avec laquelle sont obtenues ces deux énergies : $\pm 0,6$ Kcal/mole pour E_r , $\pm 0,2$ Kcal/mole pour E_c , est insuffisante pour confirmer ce fait.

Enfin nous pouvons déduire de l'expression de la fréquence de relaxation : $\nu = \nu_0 e^{-E_r/RT}$, la valeur de ν_0 ou de $\log \nu_0$, qui est de l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration des ions dans la matrice ; ces résultats font l'objet du tableau n°VI p.24.

4 - Polarisation électrolytique

L'étude de la polarisation électrolytique est basée sur l'observation des courants de charge et de décharge en fonction du temps, en tenant compte de l'aspect des électrodes de contact après traitement.

a) - Courant de charge - La figure n°12 (p.26) montre les variations de ce courant pour deux échantillons E_1 et G_1 dont les électrodes n'ont pas été dorées (courbes en trait discontinu). On constate ainsi l'influence de la résistance de contact sur

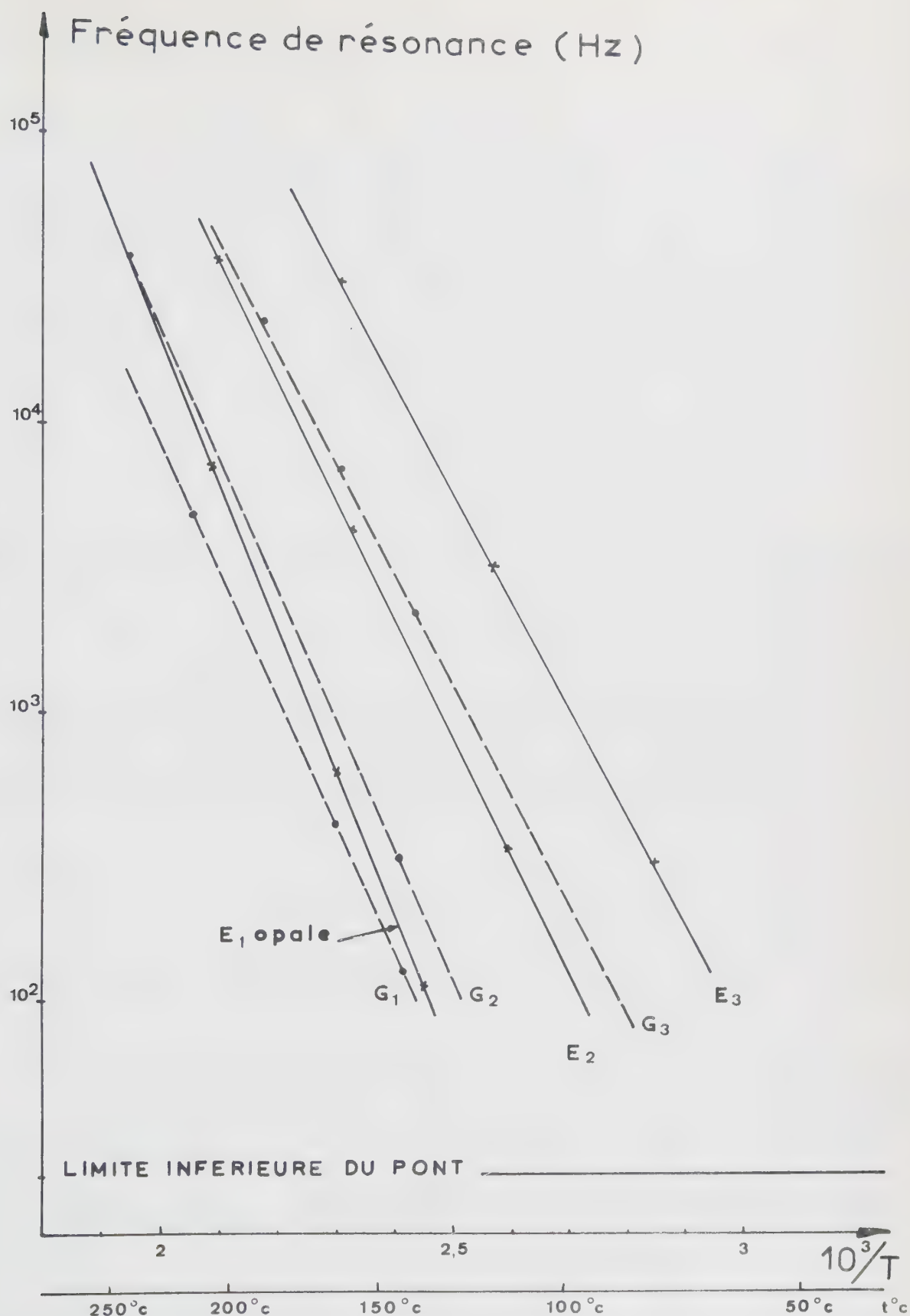


FIG n°10 : Variations de la fréquence de résonance ν_c avec la température .

TABLeAU n° V : Comparaison des énergies d'activation (Kcal/mole)

	E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3
RELAXATION	22,3	19	17,3	20,4	19,3	18,1
CONDUCTION	21,4	19,1	17,8	20,2	18,8	17,7

TABLeAU n° VI : Variations de $\text{Log } D_0$ avec la composition des verres.

	E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3
$\text{Log } D_0$	14,0	13,35	13,25	12,9	12,6	13,1

TABLeAU n° VII : Position du minimum de la décharge .

		E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3	SILICO- PHOSPHATE ALCALIN
DUREE DE CHARGE	15 heures			6 min. 30 sec.	2 min.	15 Sec.	10 Sec.	
	24 heures			3 min.	45 Sec.	10 Sec.	12 Sec.	3 min.
	48 heures				50 Sec.	30 Sec.	20 Sec.	25 min.
	68 heures				1 min.	90 Sec.	45 Sec.	40 min.*

(*) : Durée de charge : 64 heures .

POTENTIEL φ DES
IONS MODIFICATEURS.

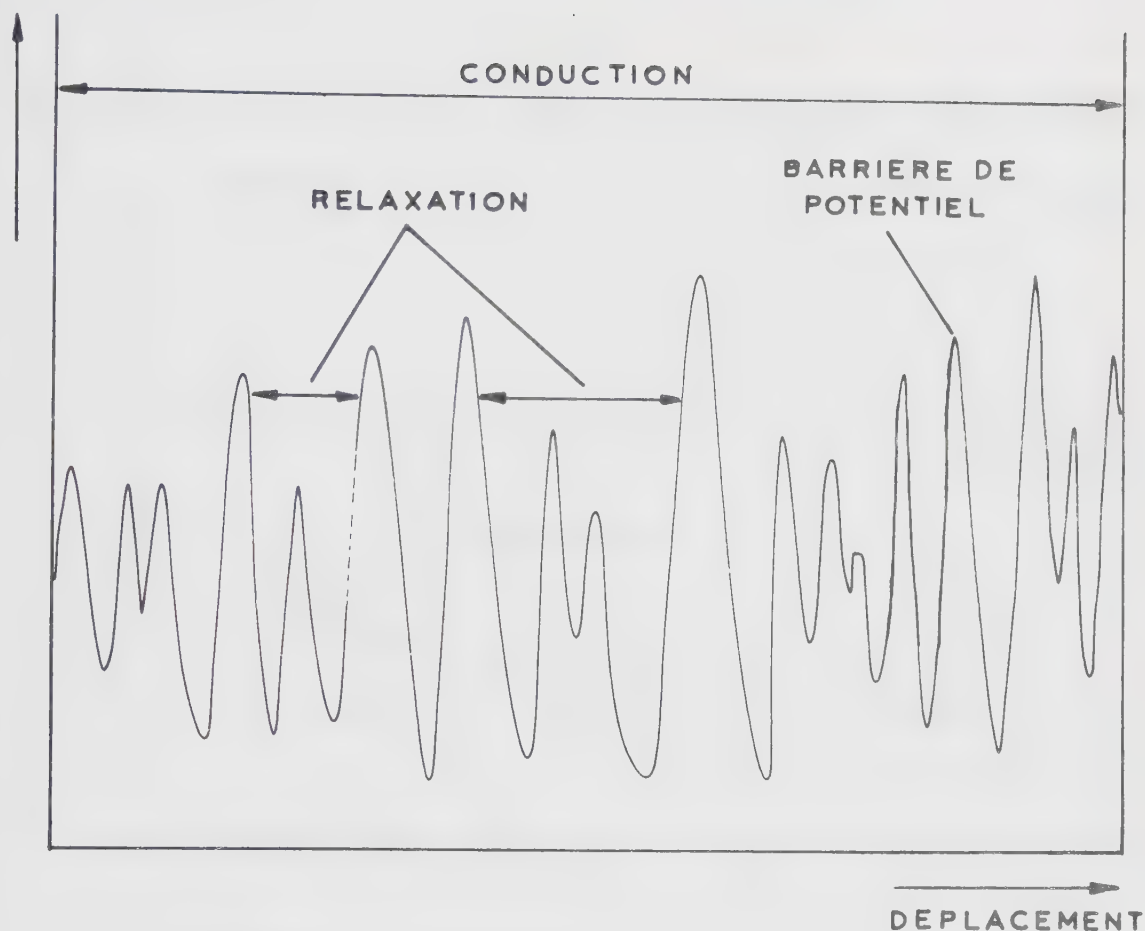


FIG n°11 : Distinction schématique entre
conduction et relaxation .

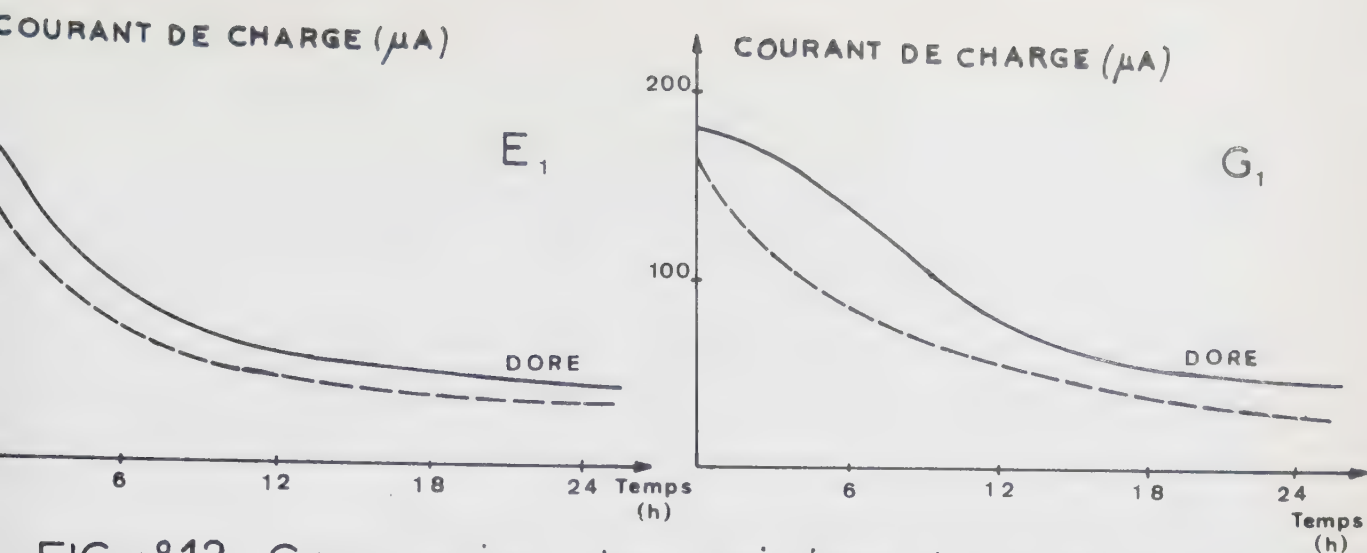


FIG n°12 : Comparaison des variations du courant de charge selon l'état initial des électrodes .

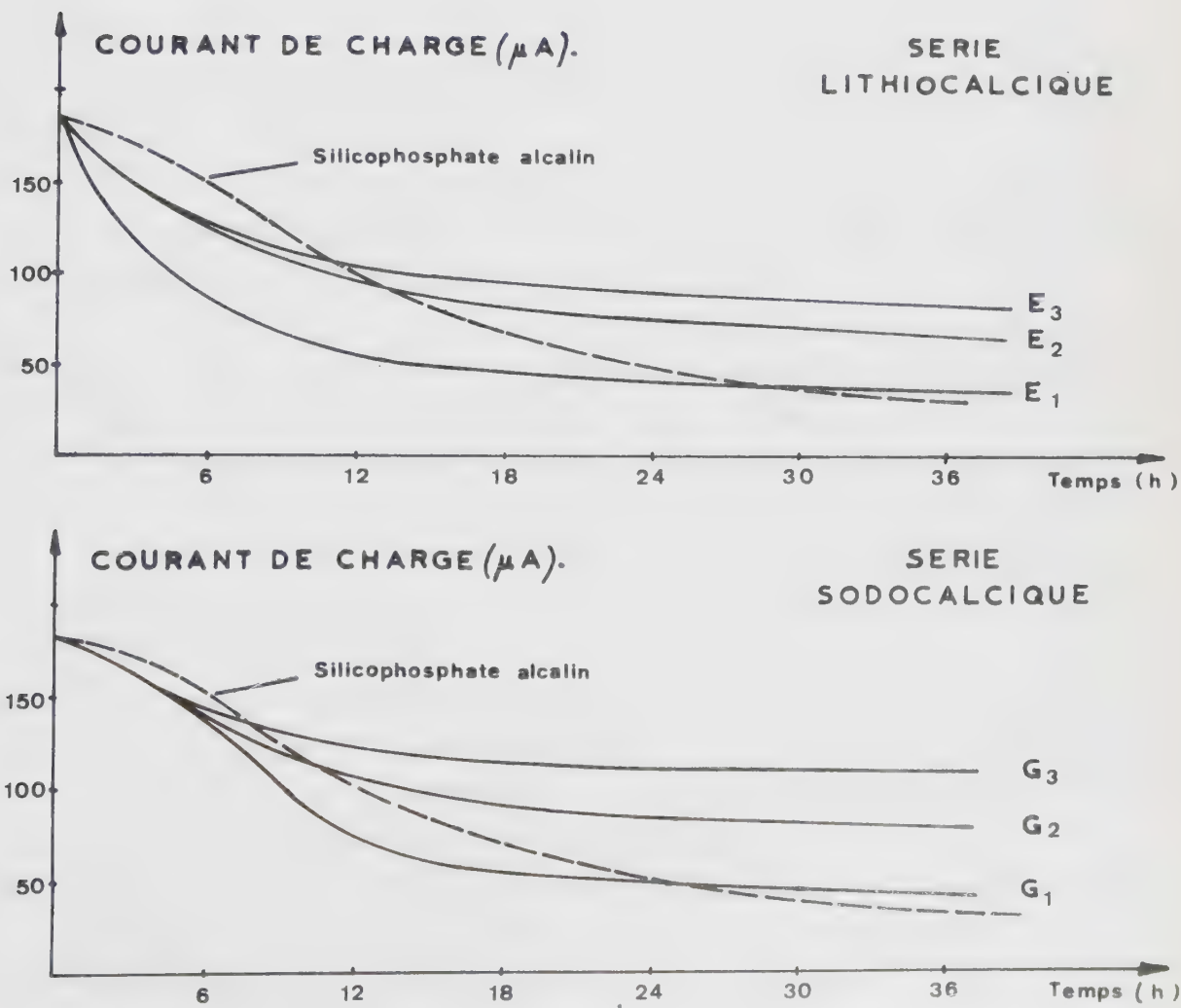


FIG n°13 : Variations du courant de charge en fonction du temps (électrodes dorées).

l'évolution de la charge : la présence de deux couches d'or sur les électrodes permet, par suite d'une meilleure répartition des charges, d'abaisser la résistance de contact ; la charge semble alors retardée (courbe en trait plein).

La figure n°13 présente les variations de courant de charge pour l'ensemble des échantillons. L'observation de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

1. la décroissance du courant a une allure exponentielle, conformément au caractère électrolytique du verre. Mais la définition d'une constante de temps analogue à celle que présente la charge d'un condensateur ordinaire n'est pas possible en raison de la nature ionique de la polarisation de l'échantillon.

2. l'intensité du courant reste à un niveau plus élevé dans la série sodocalcique que dans la série lithiocalcique pour laquelle les énergies d'activation de conduction sont supérieures.

3. en fin de charge, l'intensité du courant est d'autant plus réduite que le pourcentage d'alcalins de l'échantillon est plus faible.

4. l'altération des électrodes entraîne la création de deux couches résistives qui font que l'intensité du courant en fin de charge n'est pas en rapport direct avec le pourcentage d'alcalins ; en effet le développement accentué de ces couches résistives dans le cas des échantillons E_3 et G_3 fait apparaître la stabilisation à un niveau moins élevé que prévu.

5. la courbe relative à l'échantillon de silicophosphate alcalin comparée à celle des séries lithiocalcique et sodocalcique met en évidence un retard dans la décroissance du courant de charge qui peut avoir pour origine la présence d'une quantité importante d'anions PO_4^{---} . En effet l'anion PO_4^{---} diminue la compacité du verre, améliorant ainsi la migration ionique initiale. Par la suite l'altération des électrodes est plus

rapide et le courant de charge tend à diminuer beaucoup plus vite.

b) - Courant de décharge - L'étude systématique de tous les échantillons soumis à des charges dont la durée variait de 15 à 68 h. nous a permis de mettre en évidence un ensemble de phénomènes dont l'analyse est rendue difficile par leur apparition simultanée.

Nous avons observé que la décharge pouvait se faire de deux façons :

1. le courant initial; assez élevé, est supérieur à 100 nA, mais il diminue rapidement suivant une allure exponentielle pour n'être que de quelques nA au bout de deux minutes de décharge.

2. le courant garde initialement les mêmes caractéristiques, mais au bout d'un temps variant de 10 secondes à 2 minutes, il passe par un minimum d'intensité compris entre 2 et 23 nA; le courant augmente ensuite plus ou moins rapidement pour atteindre un palier dont le niveau varie de 10 à 35 nA selon les échantillons. Lorsque la décharge se prolonge, le courant présente une décroissance généralement lente. Ce phénomène que nous appelons "double décharge" s'est manifesté en particulier sur les échantillons sodocalciques et l'échantillon de silicophosphate alcalin, tandis qu'il n'est apparu qu'exceptionnellement avec les échantillons lithiocalciques.

Les figures n°14 et 15 indiquent l'allure du début de la décharge (8 première minutes) dans les verres des séries E et G ; la figure n°16 montre la décharge observée pendant 10 heures consécutives. Dans le cas de l'échantillon de silicophosphate alcalin, la figure n°17 donne l'aspect de la décharge initiale et l'évolution ultérieure pendant 8 heures ; mais, pour cette expérience, la résistance du circuit de décharge a été abaissée à 100 Kohms. Enfin le tableau n°VII p. 24 présente les positions du minimum dont nous avons signalé l'existence dans le cas de la double décharge en fonction de la durée de la charge.

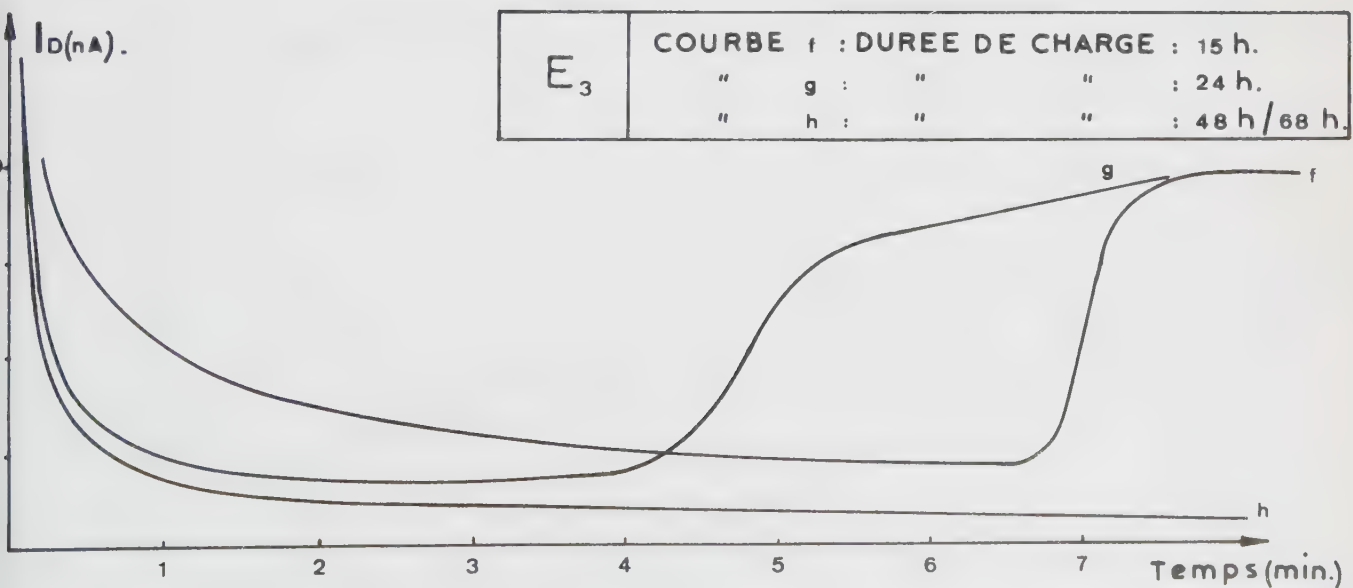
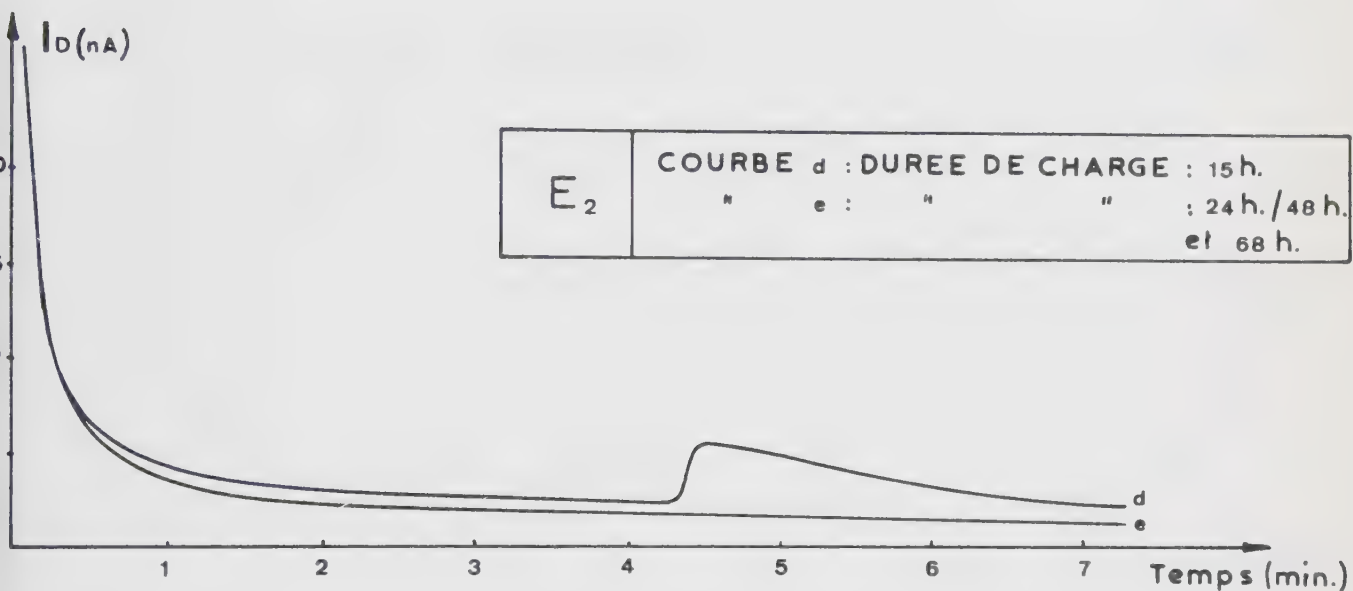
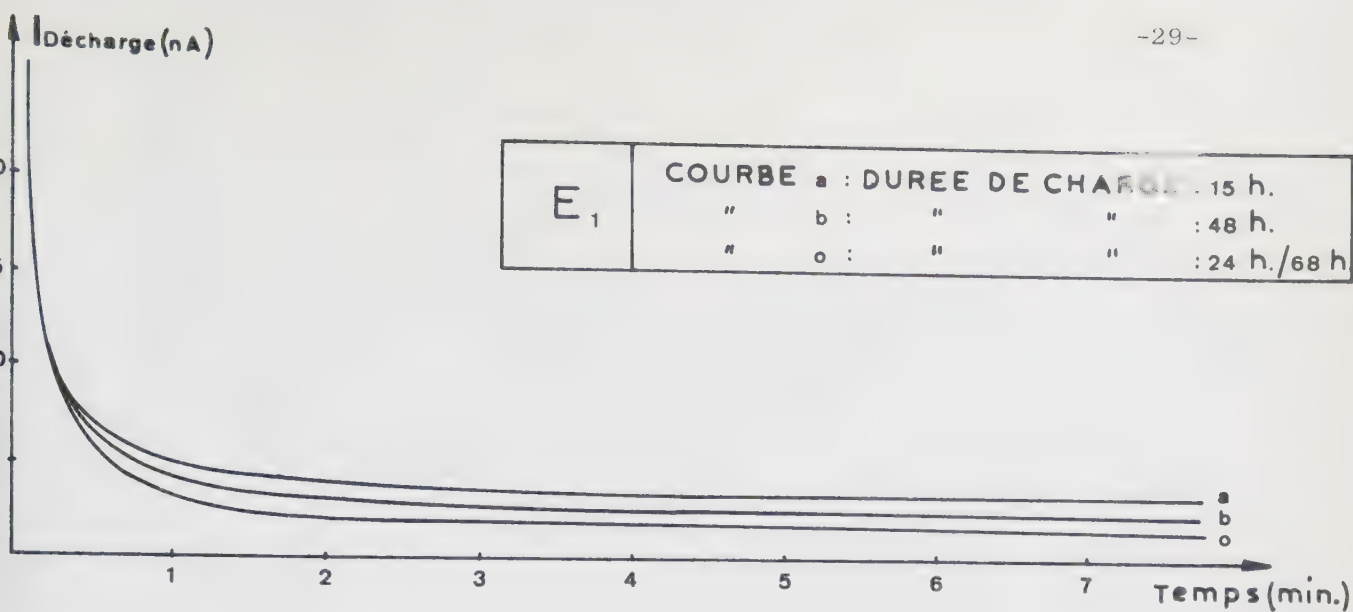


FIG n° 14 : Variation initiale du courant de décharge pour la série lithiocalcique .

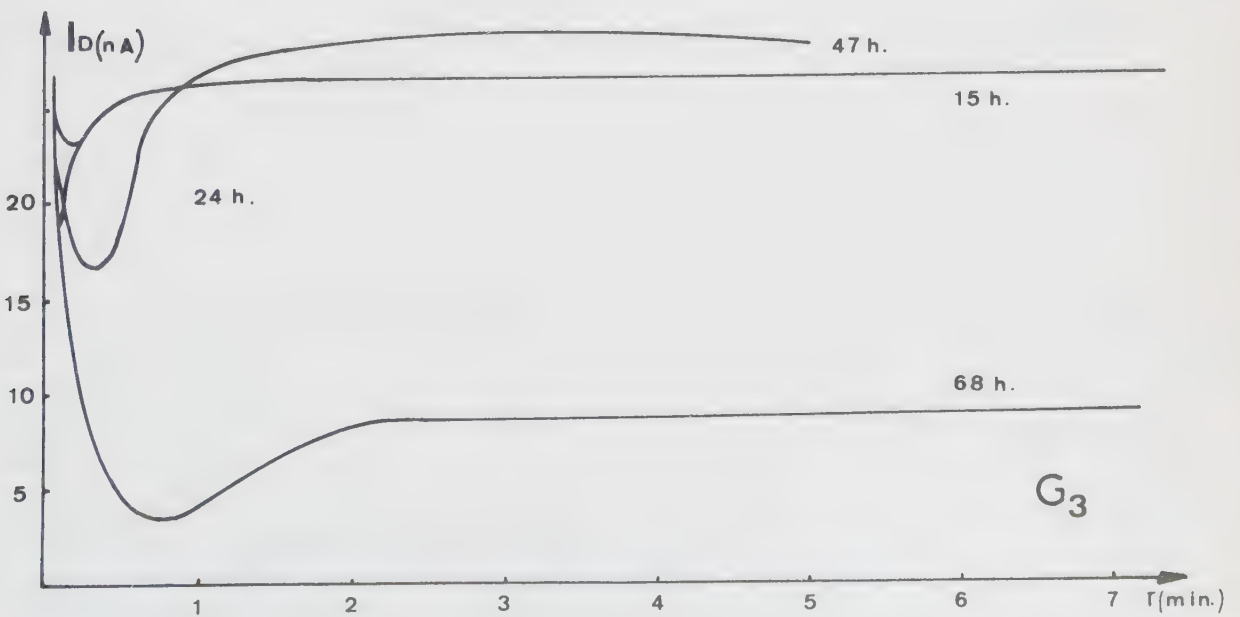
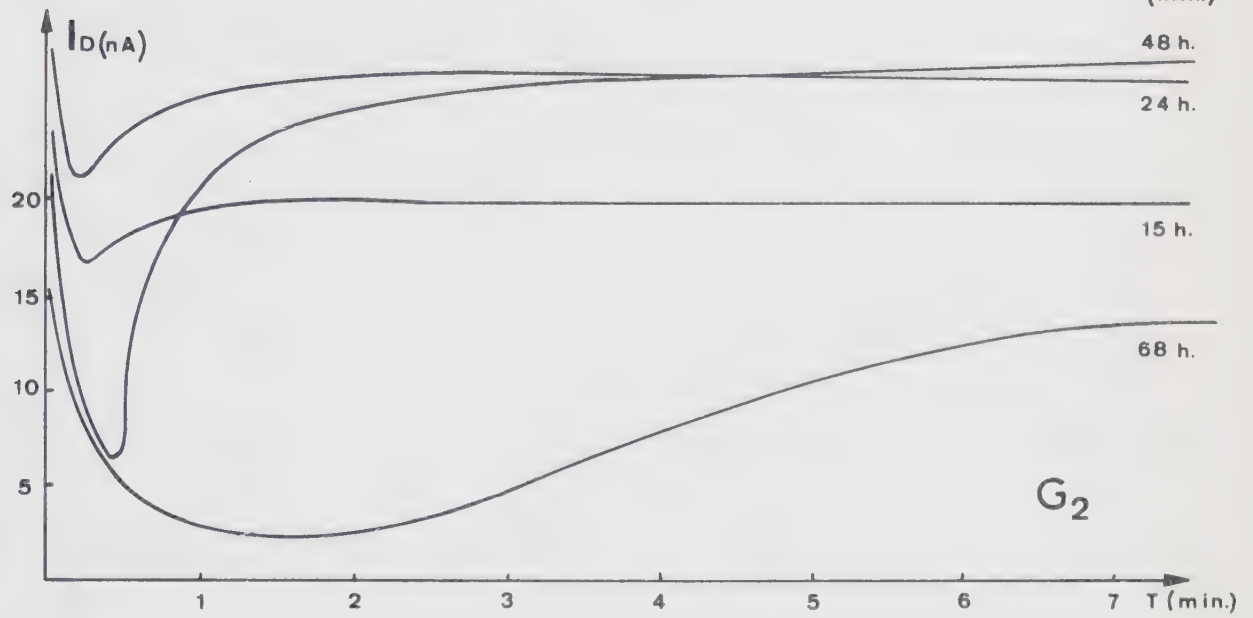
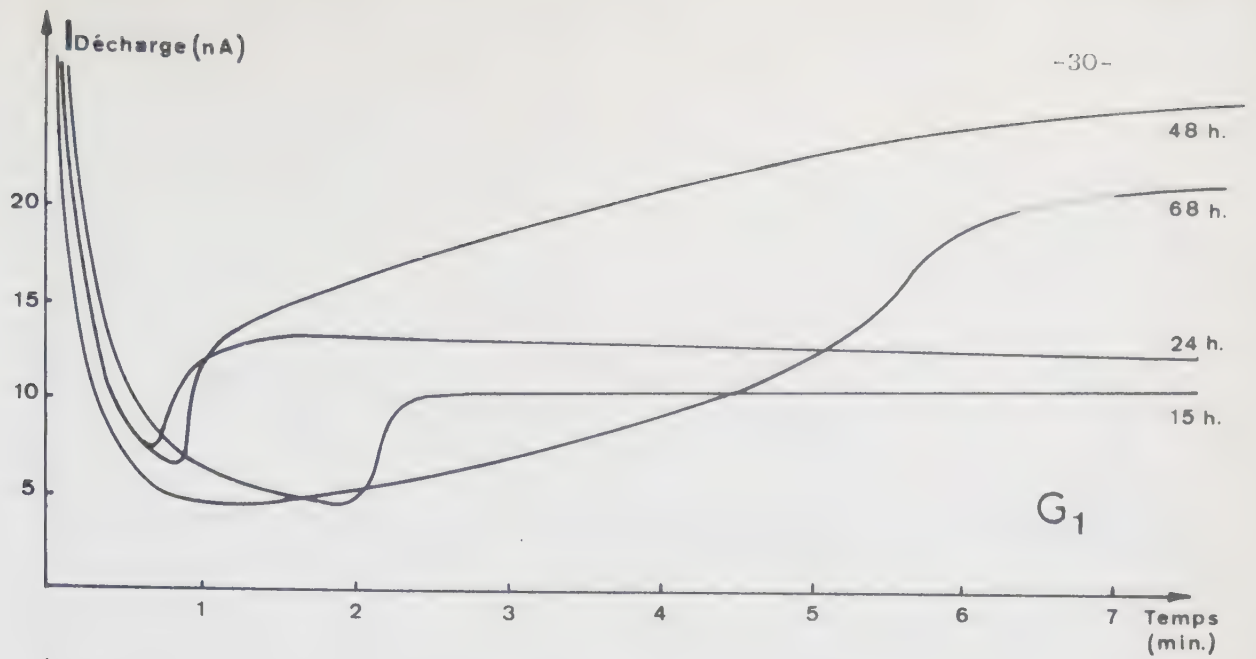


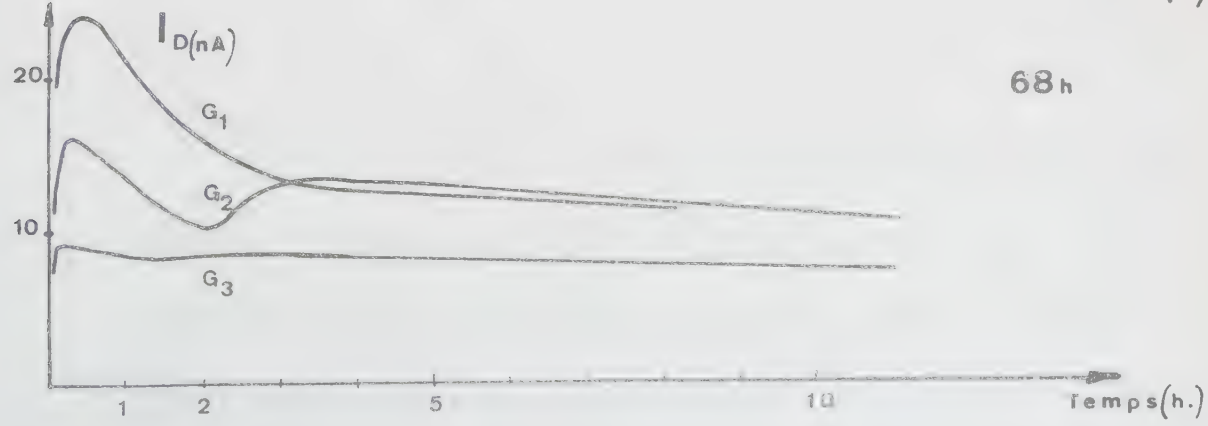
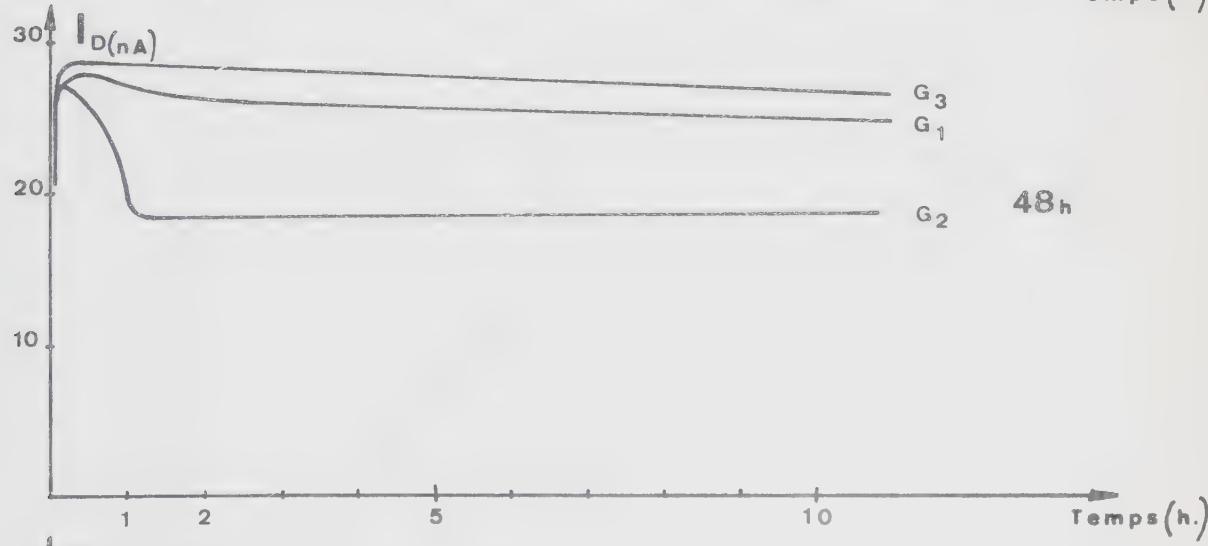
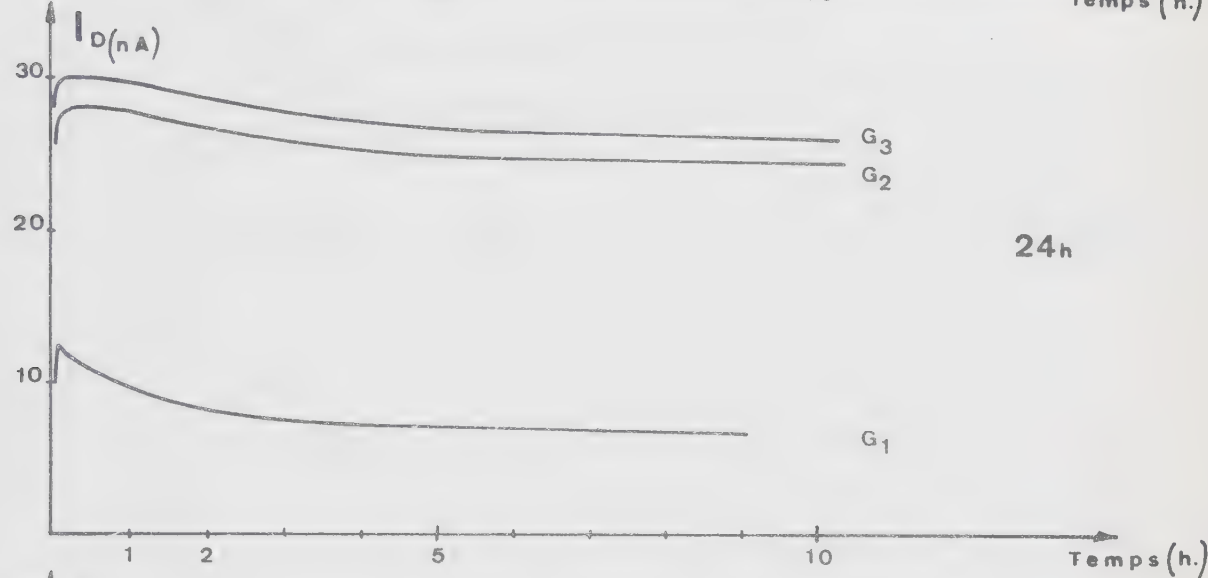
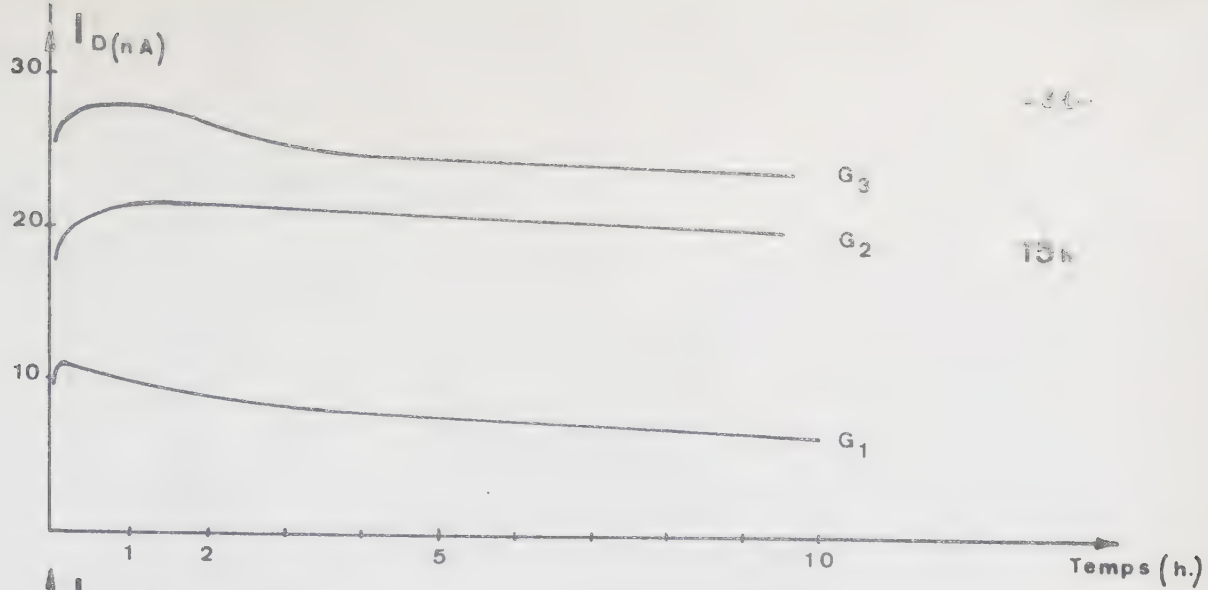
FIG n°15 : Variation initiale du courant de décharge pour la série sodocalcique .

15h

24h

48h

68h



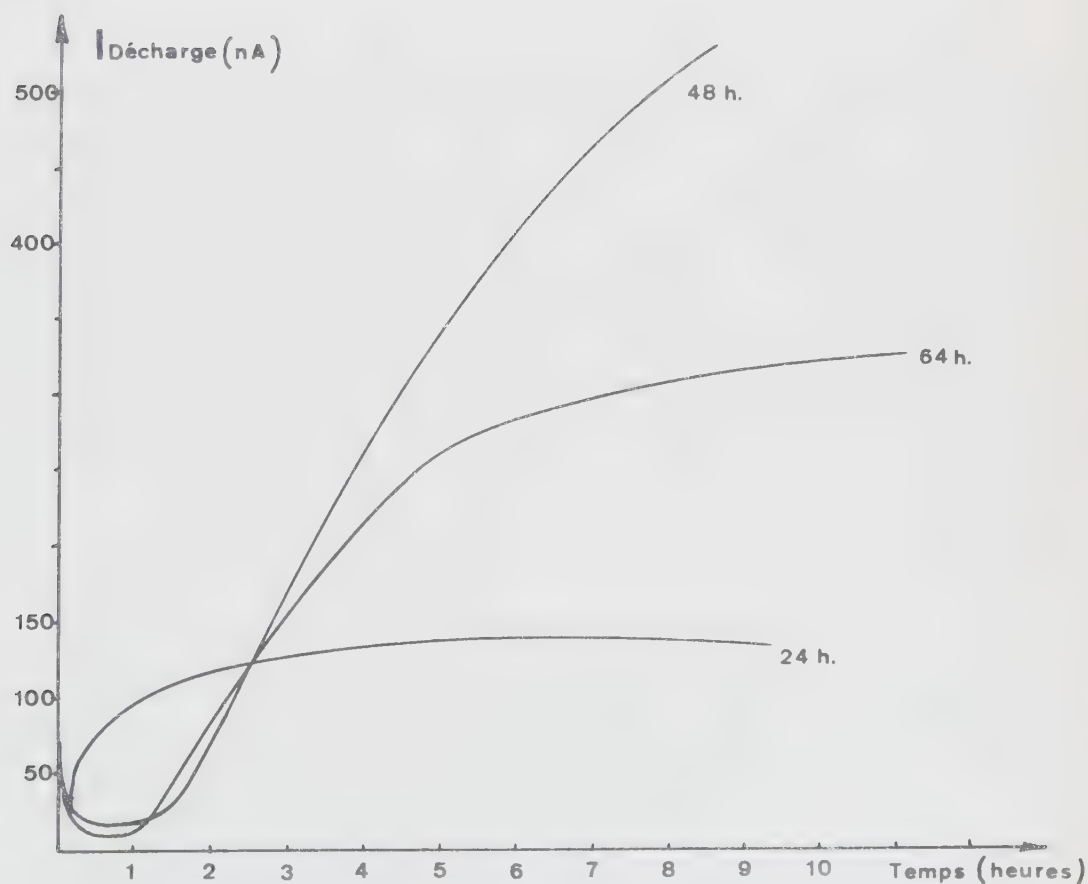
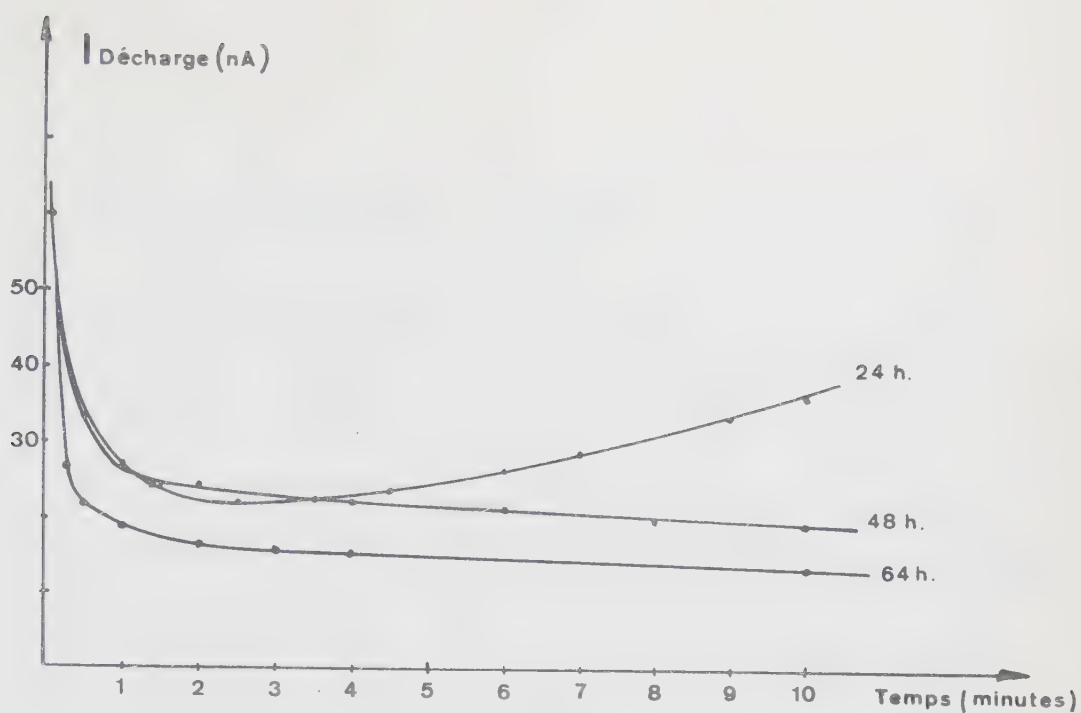


FIG n°17 : Variations du courant de décharge avec le temps en fonction de la durée de la charge (silicophosphate alcalin déchargé sur $100\text{ k}\Omega$)

c) - Aspect des électrodes - Nous avons complété ces résultats par l'examen des états de surface de la cathode et de l'anode ainsi que des modifications obtenues en profondeur après les expériences de charge et de décharge. Ceci a permis de dégager les remarques suivantes :

1. Cathode : l'augmentation de la durée de charge et du pourcentage en alcalin entraîne de façon générale un accroissement des dépôts cathodiques ; on observe une désagrégation de la couche métallique de contact et un dépolissage de la surface du verre. L'altération de la cathode débute par des cratères à partir desquels les dépôts se répartissent sur la surface qui se dépolit.

2. Anode : les planches n°1 et 2 mettent en évidence l'apparition d'un craquèlement généralisé qui dépend de la teneur en alcalin et qui évolue avec la durée de la charge. A un premier stade, on voit la formation de craquelures très fines (séries E₁) qui se creusent et s'élargissent (séries E₂ et G₁) avant d'aboutir à une déformation globale de la surface anodique (séries E₃, G₂ et G₃). Comme dans le cas de la cathode, on constate des altérations plus profondes et plus importantes lorsque l'alcalin est le sodium au lieu du lithium.

3. L'altération anodique en profondeur s'observe également par l'examen microscopique des fissures qui, issues de l'anode, pénètrent à l'intérieur de l'échantillon (planche n°3). L'accroissement de la durée de la charge dépolit complètement la surface anodique cependant que la contraction du réseau par suite du départ de cations au voisinage de l'anode provoque l'apparition de fissures se dirigeant vers l'intérieur de l'échantillon. A durée de charge constante, l'accroissement du nombre de sites cationiques avec le pourcentage moléculaire d'alcalin conduit à une fissuration de plus en plus grande de l'échantillon.

Pl. n° 1 : Altérations anodiques
(série lithiocalcique).

Ech. : 0,5 mm

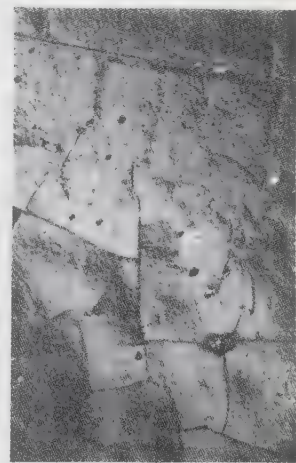
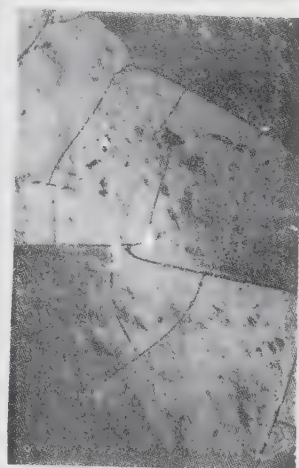
15 heures

24 heures

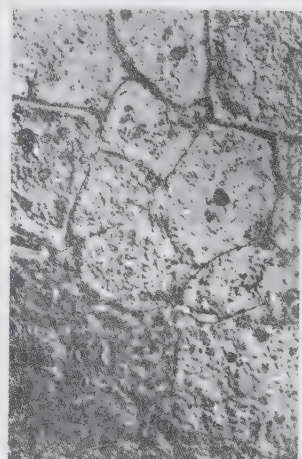
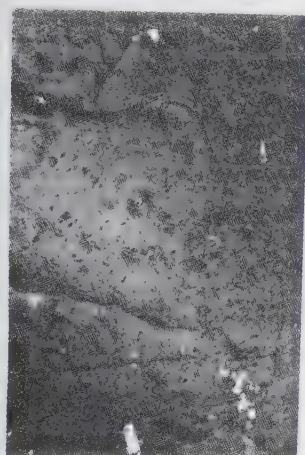
48 heures

68 heures

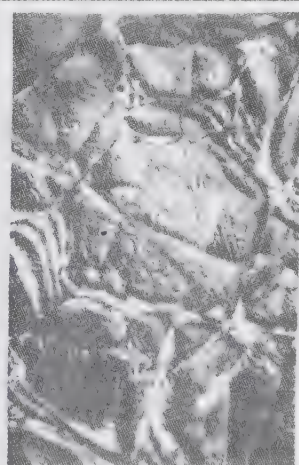
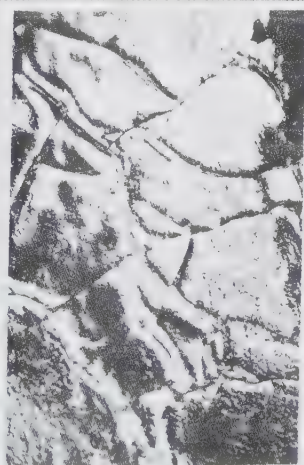
E₁



E₂



E₃



Pl. n°2 : Altérations anodiques
(série sodocalcique).

Ech. : 0,5 mm

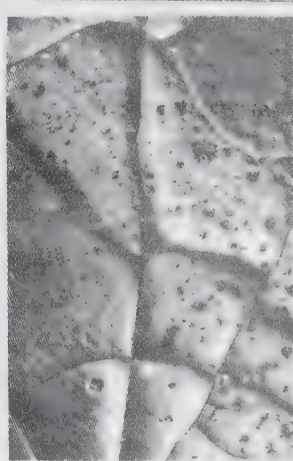
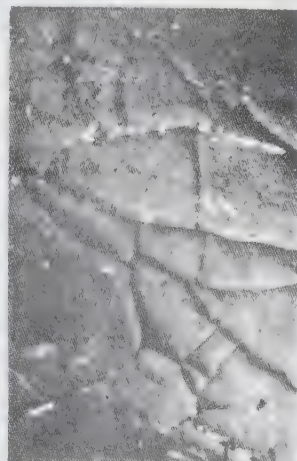
15 heures

24 heures

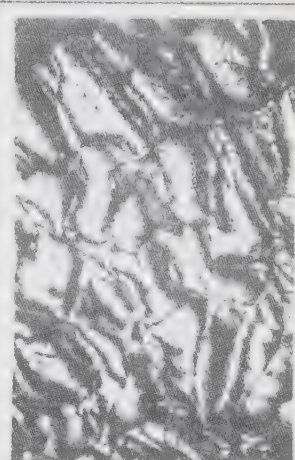
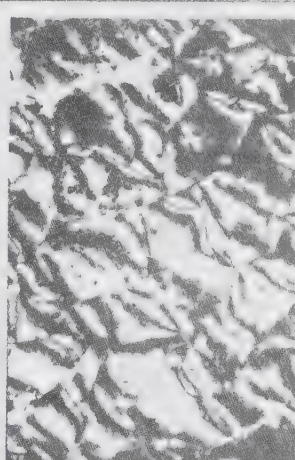
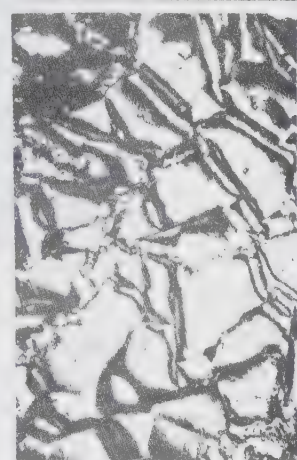
48 heures

68 heures

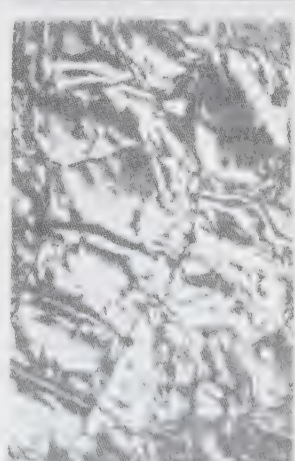
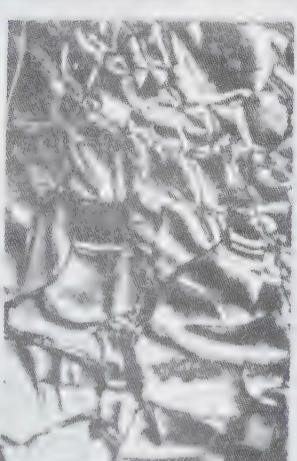
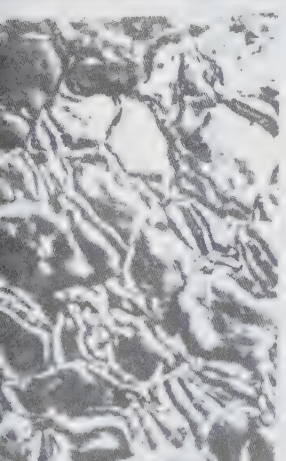
G₁

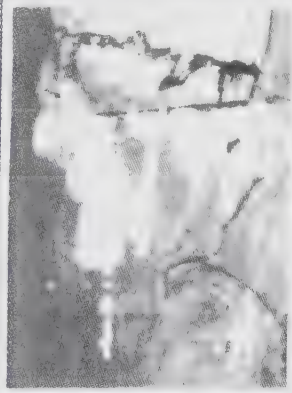
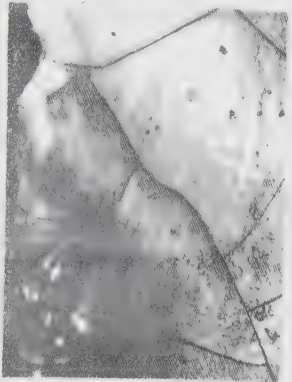
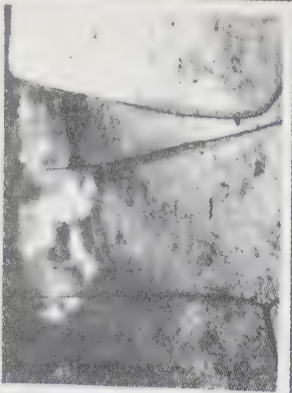
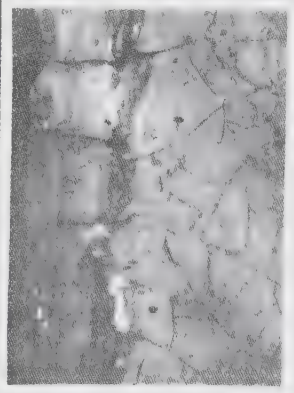
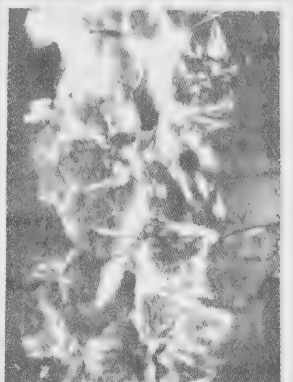
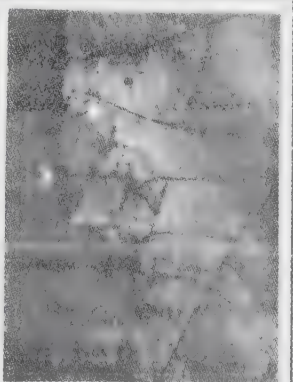
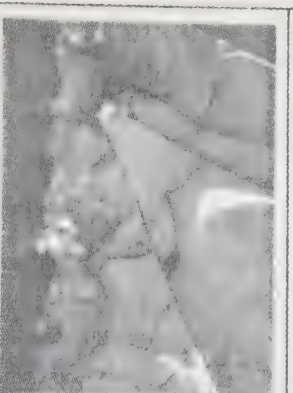
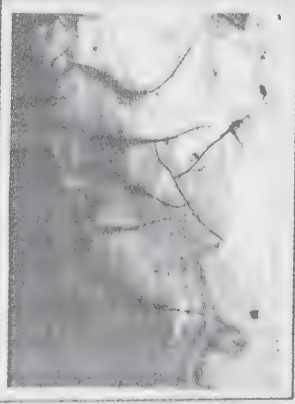
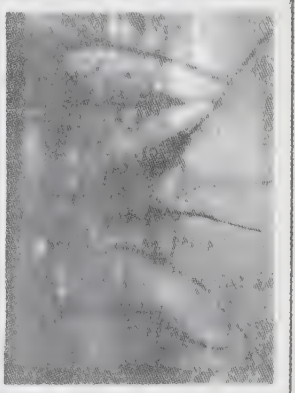
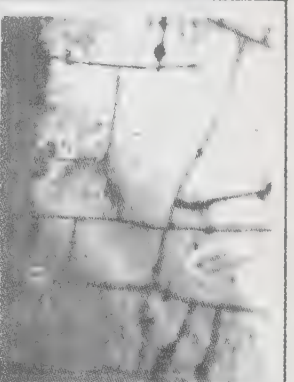
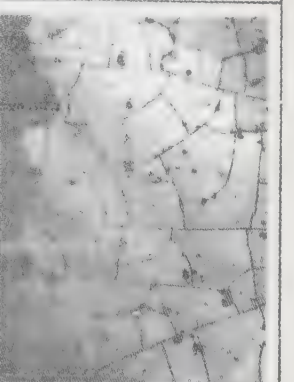
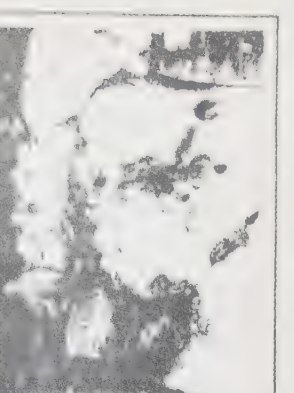


G₂



G₃



15 heures	24 heures	40 heures	48 heures	68 heures
G_1				
				
G_2				
				
G_3				
				

VI - INTERPRETATION

1 - Résistivité

Le paramètre essentiel est l'énergie d'activation de conduction E_c que nous avons d'une part comparé aux résultats obtenus par divers auteurs (11), (12), d'autre part cherché à retrouver de manière théorique au moyen de la méthode de calcul proposée par O.L. Anderson & D.A. Stuart (13)

$$E_c = \frac{\beta z z_o e^2}{\gamma (r+r_o)} + 4 \pi G r_D (r - r_D)^2$$

Cette expression, applicable à tout ion modificateur d'un verre lié à un oxygène non-pontant, fait intervenir les rayons ioniques r_o et r de l'ion O^- et de l'ion modificateur, un rayon minimal constant r_D égal à 0,6 Å et correspondant à l'empilement optimal, les charges ioniques ze et $z_o e$ des ions considérés et trois paramètres liés à l'ion modificateur:

- β le facteur de déplacement fini
- γ le paramètre de covalence
- G le module de cisaillement

La figure 18 montre comment, en appliquant l'expression théorique qui précède, l'énergie d'activation de conduction E_c dépend du rayon ionique. Nous en avons précisément fait l'application aux échantillons des séries lithiocalcique et sodocalcique, avec les valeurs de γ fixées à partir de la mesure de la constante diélectrique à la température ambiante à la fréquence de 1000 Hz et les valeurs du module de cisaillement G évaluées par la méthode proposée par Phillips (14) ; le tableau n° VIII compare les valeurs calculées aux données expérimentales. Satisfaisante pour la série sodocalcique, la comparaison l'est beaucoup moins pour la série lithiocalcique, dont seul l'échantillon E_3 avait été obtenu à l'état clair. En revanche l'état de démixtion dans lequel ont été obtenus les échantillons E_2 et surtout E_1 entraîne une erreur importante sur l'évaluation de la constante diélectrique et par conséquent un écart très net entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

La figure n°19 (p.38) représente les variations des énergies d'activation de conduction E_c comparées à celles de relaxation E_r en fonction de la teneur en alcalins. Conformément à l'expression théorique

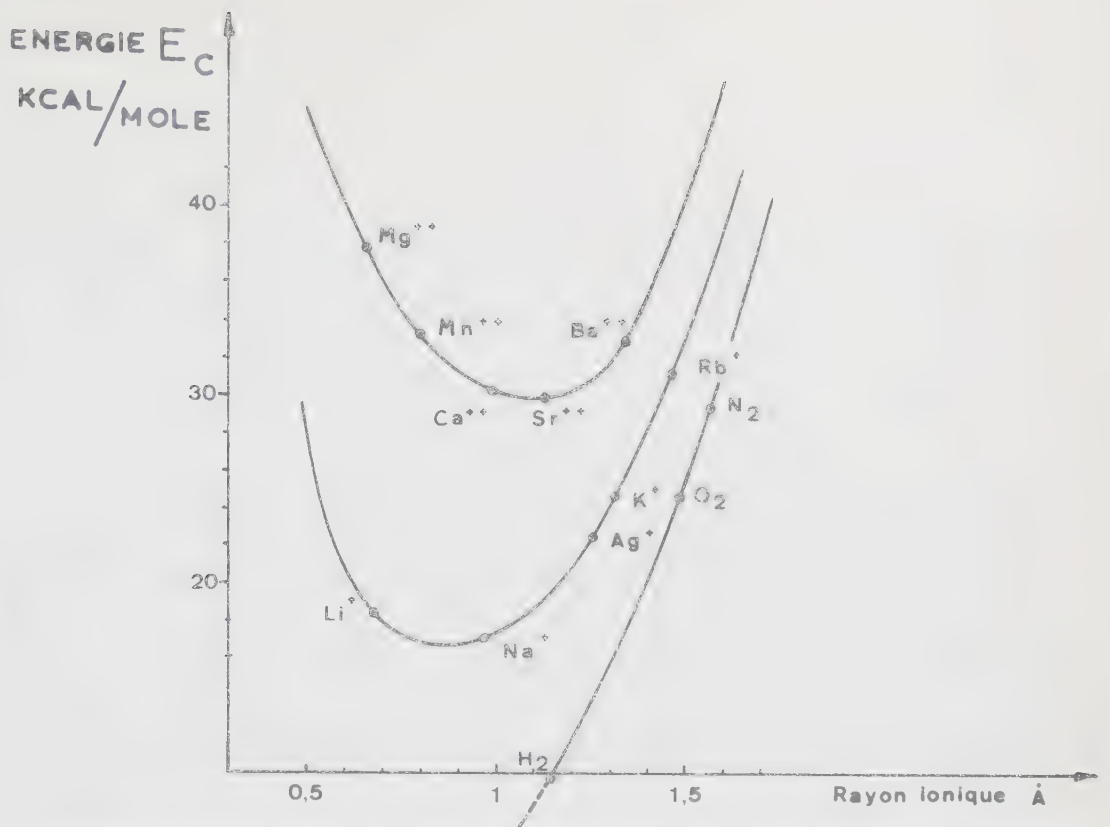


FIG n°18 : Variation de l'énergie d'activation de conduction E_C des ions avec le rayon ionique (REF. 13).

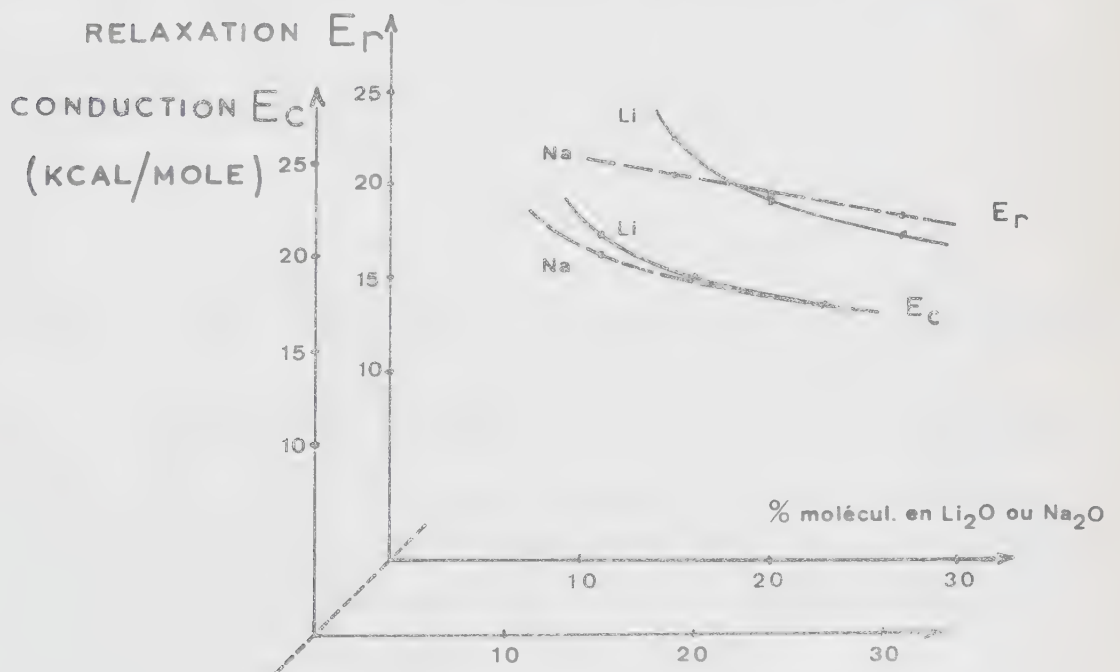


FIG n°19 : Variations des énergies d'activation E_C et E_r avec la teneur en alcalin .

TABLeAU n° VIII : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation de conduction E_c et de la température T_{K100} (Séries lithocalcique et sodocalcique).

		E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3
Energie d'activation de conduction (Kcal/mole)	expérimentale	21,6	19,1	17,7	20,2	18,8	17,7
	Théorique	24,5	21,1	18,5	20,1	18,8	17,2
T_{K100} °K.	expérimentale	454°	407°	371°	451°	417°	381°
	Théorique	526°	455°	394°	463°	412°	378°

TABLeAU n° IX : Masses volumiques des échantillons lithocalciques et sodocalciques.

	E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3
MASSe VOLUMIQUE	2,4468	2,4264	2,4077	2,5115	2,5282	2,5163

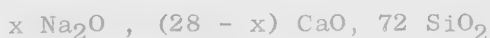
c'est l'ion Na^+ qui introduit la plus faible énergie d'activation tandis que l'ion Ca^{++} accroît sensiblement les énergies d'activation des verres ternaires.

2 - Absorption diélectrique

Parmi les quatre types de pertes diélectriques dénombrés par Stevels (15) dans le verre, nous avons étudié en détail les pertes par relaxation qui correspondent à un transport des ions modificateurs dissociés sur des distances atomiques limitées par des barrières de potentiel de hauteur variables, provoquant ainsi l'absorption dipolaire observée en audiofréquence.

La théorie qui assimile globalement le verre à un solide polaire entraîne une variation de $\Delta \epsilon'$ (longueur de la corde qui sous-tend l'arc de cercle de Cole et Cole) inversement proportionnelle à la température absolue. Les valeurs du produit $\Delta \epsilon' \cdot T$ portées dans le tableau n° IV p.19 vérifient que cette proportionnalité est respectée avec une précision au plus égale à 5 % (figure n°20).

Nous pouvons encore étudier la variation de ce même produit $\Delta \epsilon' \cdot T$ avec le pourcentage en alcalins et comparer nos résultats à ceux obtenus par Barton (16) avec des verres ternaires de composition :



pour lesquels x varie de 7 à 17 (figure n°21). En résumé, nous obtenons toujours de faibles variations de $\Delta \epsilon' \cdot T$; mais le fait que le pourcentage de silice diminue lorsque celui, en outre plus élevée, d'alcalins augmente, peut expliquer l'écart entre les résultats de Barton et les nôtres.

Dans le premier cas, la substitution du sodium au calcium dans un réseau inchangé par suite de l'invariance du pourcentage de silice et de l'égalité des rayons ioniques de Na^+ et de Ca^{++} explique que le maximum des pertes d'absorption ne change pas. Mais comme le cation univalent crée moins de défauts de réseau que le cation bivalent, il en résulte, à température constante, une diminution de la dispersion $\Delta \epsilon'$.

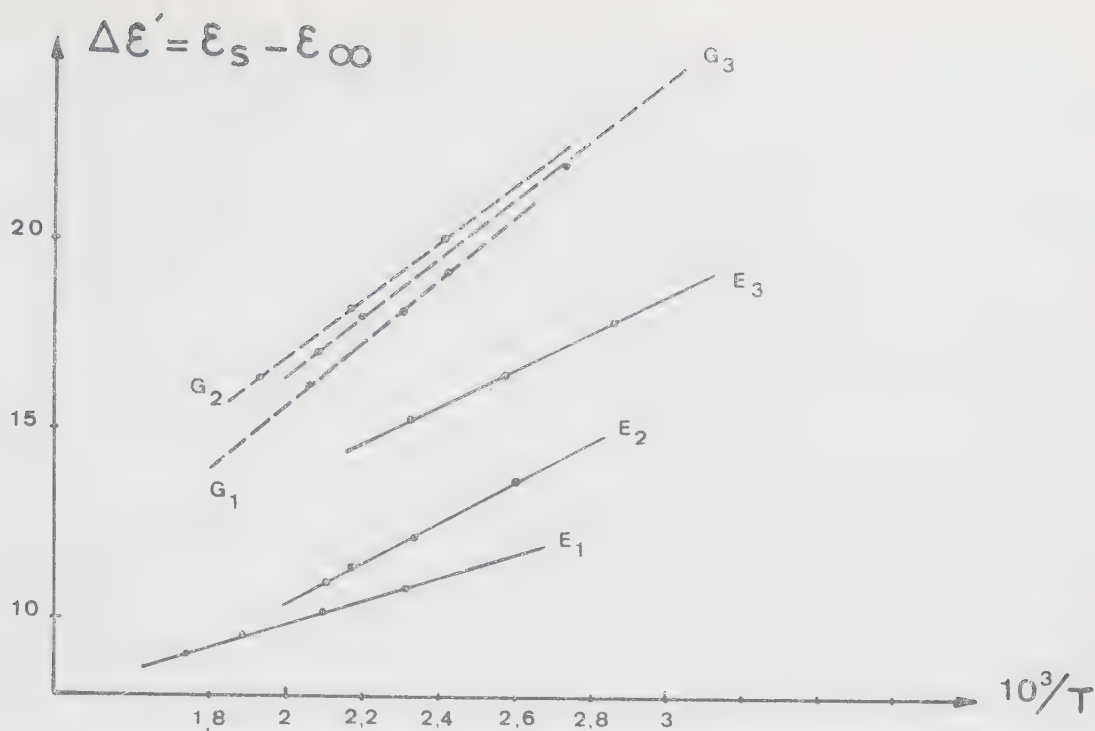


FIG. n° 20 : Variations de $\Delta\epsilon'$ avec la température.

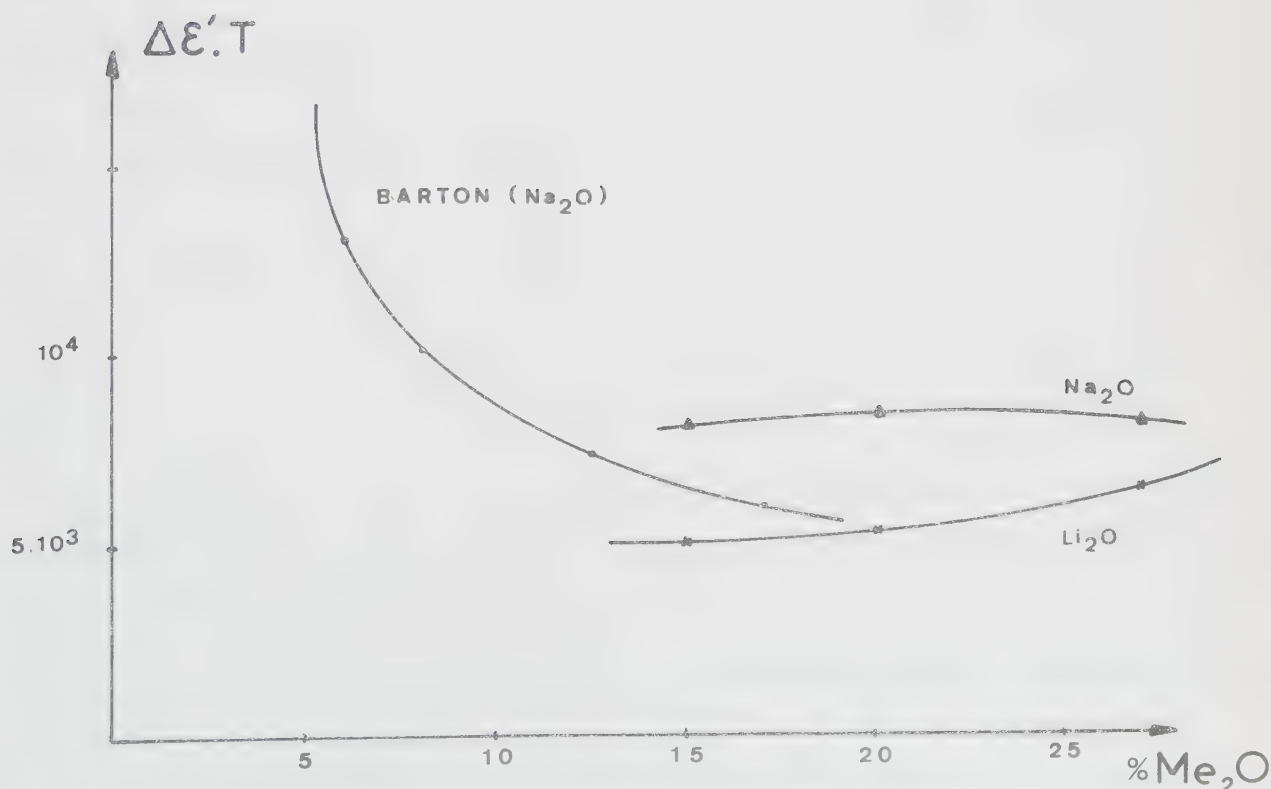


FIG. n° 21 : Variations du produit $\Delta\epsilon'.T$ avec le pourcentage d'oxyde alcalin .

Dans notre cas en revanche , la structure du réseau est modifiée par suite de la diminution du pourcentage de silice avec l'accroissement du pourcentage global de chaux et d'oxyde alcalin . La substitution de l'alcalin au calcium va de pair avec une diminution du pourcentage de silice et le tableau n° IV p. 19 montre , d'une part que la connectivité diminue car le nombre de sites de fixation de l'alcalin est réduit , d'autre part que la dispersion ne décroît plus à température constante .

La fréquence de vibration des ions dans la matrice ν_o , dont la variation en fonction de la teneur en alcalin fait l'objet du tableau n° VI p. 24 et de la figure n° 22 , est un paramètre important de la structure du verre . Le minimum de ν_o calculé avec l'échantillon G₂ suggère que ce verre présente un empilement optimal . C'est ce que confirment les valeurs de masse volumique reportées dans le tableau n° IX p. 39 et sur la figure n° 23 .

Dans le cas des verres au lithium , la relation entre la masse volumique et ν_o est sans doute perturbée par le fait que les échantillons E₁ et E₂ présentent une démixtion . Nous pensons toutefois que des variations opposées de la masse volumique suivant que l'alcalin est le lithium ou le sodium , indiquent une utilisation différente des lacunes et des interstices dans chaque cas .

Nous avons étudié l'absorption dipolaire en fonction :

- a) - de la température .
- b) - du type d'alcalin présent dans le silicate ternaire .
- c) - du pourcentage d'alcalin .

a) - Température : Les diagrammes de Cole et Cole de la figure n° 7 p.17 montrent que la dispersion $\Delta \epsilon' = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ de la constante diélectrique ϵ' décroît lorsque la température croît . Plus généralement , on montre à partir de l'équation de Debye que la différence ($\epsilon_s - \epsilon'_{\max}$) est une fonction décroissante de la température (17). Quelque soit l'échantillon étudié , la courbe $\epsilon_s(T)$ reste l'enveloppe de toutes les courbes $\epsilon'(T)$ conformément au modèle mathématique issu de l'équation de Debye (fig.n°24).

Les diagrammes de Cole et Cole mettent en évidence la décroissance

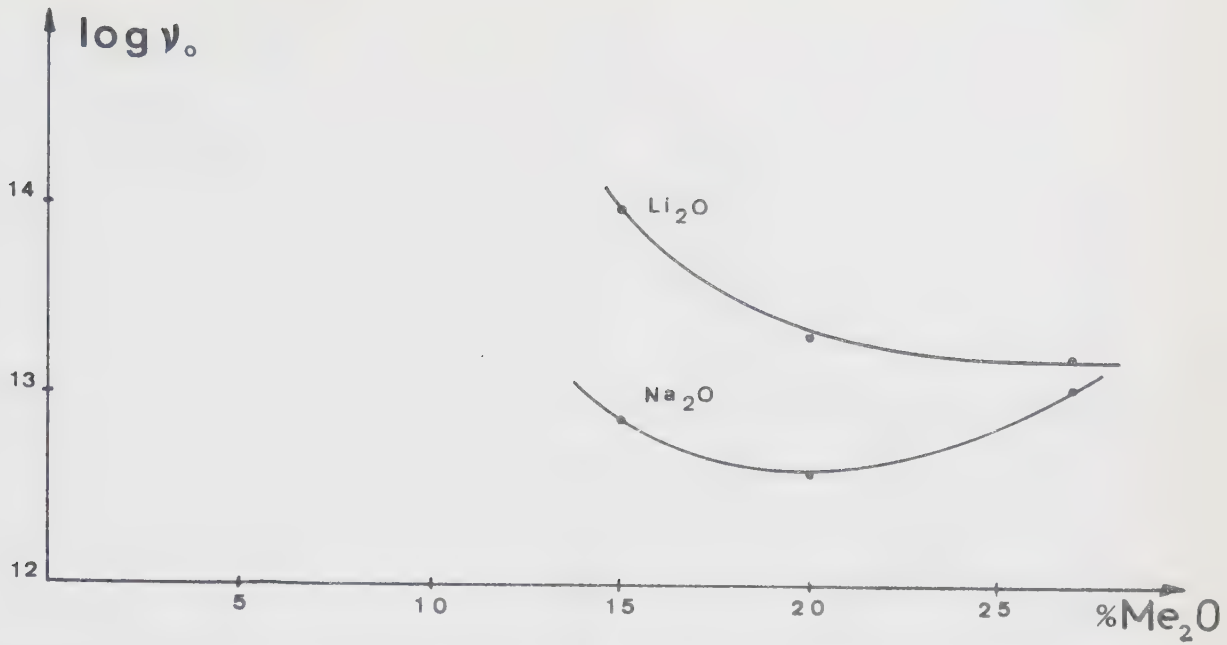


FIG. n° 22 : Variations de $\log \gamma_0$ avec le pourcentage d'oxyde alcalin.

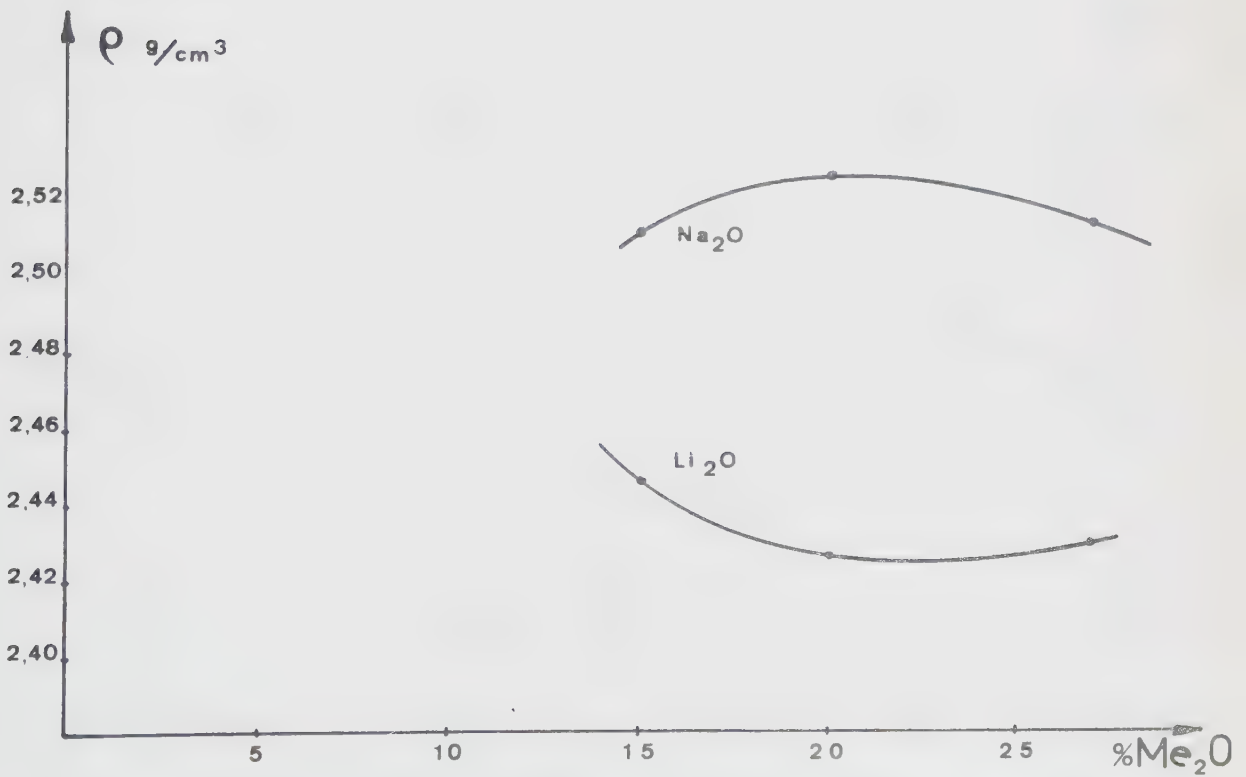


FIG. n° 23: Variations de la masse volumique ρ avec le pourcentage d'oxyde alcalin.

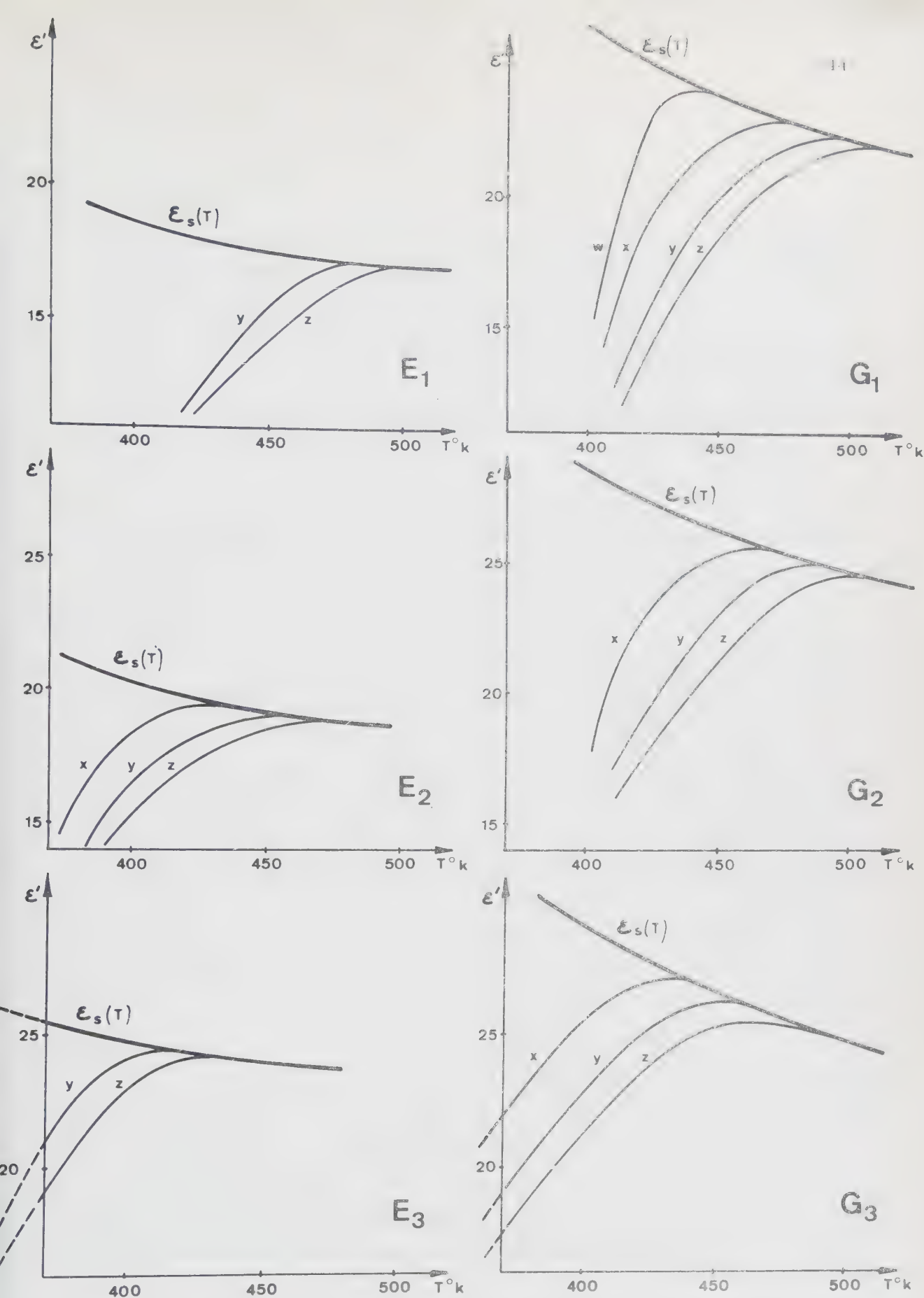


FIG n° 24: Variations de la permittivité ϵ' et de sa limite statique ϵ_s avec la température.

| courbes équiréquences : $w - 40 \text{ Hz}$ / $x - 100 \text{ Hz}$
 $y - 250 \text{ Hz}$ / $z - 400 \text{ Hz}$

du maximum du facteur de pertes ϵ'' et l'augmentation de la fréquence critique d'absorption, quelque soit l'alcalin, lorsque la température croît : en effet l'accroissement de l'énergie thermique des ions entraîne, d'une part une diminution de l'énergie empruntée au champ excitateur pour franchir les barrières de potentiel, d'autre part une augmentation de la fréquence de résonance car les oscillations acquièrent un plus grand degré de liberté.

b) - Type d'alcalin : Nous allons introduire à présent les facteurs principaux agissant sur la mobilité des porteurs ioniques que nous avons présentés dans les bases théoriques.

En effet les résultats expérimentaux montrent que, à pourcentage moléculaire identique, le passage du lithium au sodium provoque un accroissement de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' ainsi qu'une diminution de la fréquence critique d'absorption (figure n°8 p.20) Cette augmentation de la constante diélectrique traduit l'aptitude plus grande du sodium à former des paires "cations-trous" donnant naissance à un moment dipolaire sous l'effet d'un champ électrique : en effet le nombre de sites vacants n' , c'est à dire le nombre d'ions dissociés par unité de volume, est lié au nombre n_0 d'ions par unité de volume et à l'énergie de dissociation U_d par la relation :

$$n' = n_0 \cdot e^{-U_d/2KT}$$

Pour déterminer les énergies U_d qui sont les énergies de liaisons entre les modificateurs du réseau : Li^+ ou Na^+ , Ca^{++} d'une part et l'oxygène inclus au réseau vitreux d'autre part, nous calculons les énergies de dissociation des silicates de sodium, de lithium et de calcium à partir des enthalpies standard des solides à 25°C et des chaleurs de sublimation au moyen de l'équation proposée par Müller (3):

$$\begin{aligned} \Delta H (xM, ySi, zO) = & - \Delta H (M_x Si_y O_z)_{solide} + x \Delta H (M)_{gaz} \\ & + y \Delta H (Si)_{gaz} + z \Delta H (O)_{gaz} . \end{aligned}$$

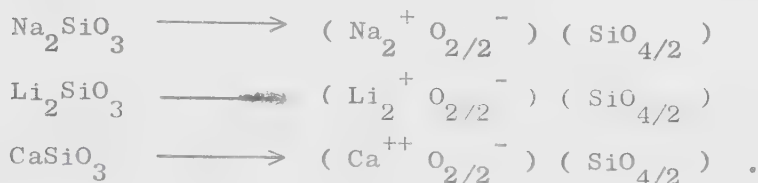
En utilisant les tables de constantes physicochimiques (18), nous obtenons les énergies suivantes :

Silicate de sodium Na_2SiO_3 : $\Delta H_1 = 615,9$ Kcal/mole

Silicate de lithium Li_2SiO_3 : $\Delta H_2 = 681$ Kcal/mole

Silicate de calcium CaSiO_3 : $\Delta H_3 = 662,4$ Kcal/mole .

Procédons à la décomposition de chaque composé en unités structurales :



L'énergie de dissociation de l'unité structurale $\text{SiO}_{4/2}$ étant égale à 405 Kcal/mole , on obtient les énergies de dissociation suivantes:

$$U_d (\text{Na}^+ \text{O}^-) = 1/2 U_d (\text{Na}_2^+ \text{O}_{2/2}^-) = 1/2 (\Delta H_1 - 405)$$

$$U_d (\text{Li}^+ \text{O}^-) = 1/2 U_d (\text{Li}_2^+ \text{O}_{2/2}^-) = 1/2 (\Delta H_2 - 405)$$

$$U_d (\text{Ca}^{++} \text{O}_{2/2}^-) = \Delta H_3 - 405$$

c'est à dire :

$U_d (\text{Na}^+ \text{O}^-)$	$= 105,4$ Kcal/mole
$U_d (\text{Li}^+ \text{O}^-)$	$= 138$ Kcal/mole
$U_d (\text{Ca}^{++} \text{O}_{2/2}^-)$	$= 257,4$ Kcal/mole

Ces résultats , introduits dans l'expression liant n' et U_d pour le domaine de température que nous avons choisi , montrent combien la probabilité de dissociation de l'ion Ca^{++} est faible par rapport à celle des ions alcalins , le sodium en particulier ; mais l'énergie de dissociation plus basse de Na^+ comparée à celle de Li^+ explique la polarisabilité plus grande de Na^+ et donc l'accroissement de la constante diélectrique lors du passage du lithium au sodium .

De même la diminution du paramètre de connectivité p_c et l'augmentation de l'absorption ϵ''_{max} traduisent une mobilité plus grande de l'ion Na^+ qui , moins solidement lié à un oxygène non-pontant , oscille avec une plus grande amplitude et absorbe davantage d'énergie que l'ion Li^+ .

Enfin la diminution de la fréquence d'absorption est due à l'inertie plus grande des dipôles " Na^+ - lacune". Notons que l'écart entre les fréquences d'absorption des silicates de lithium et de sodium augmente avec le pourcentage d'alcalins, parce que cette augmentation entraîne une réduction de l'effet de blocage de la relaxation alcaline par les ions Ca^{++} .

c) - Pourcentage en alcalin : La variation à température constante du pourcentage d'alcalin permet d'observer l'évolution de l'absorption diélectrique selon l'état du verre et selon le degré de cohérence du réseau (figure n°9 p.21).

d) - Cas du lithium - Les résultats obtenus avec la série lithio-calcique doivent être interprétés en tenant compte de l'état de démixture des échantillons E_1 et E_2 . C'est ainsi que Rinehart (19) admet l'existence de deux états qui caractérisent le verre : un état configurationnel et un état de distribution ; le premier est lié au passé thermique dans le domaine de transformation et précise l'arrangement structural, la dimension et la distribution des interstices dans lesquels sont placés les ions. Il permet d'expliquer pourquoi la démixture entraîne une réduction de la polarisabilité de l'échantillon, c'est à dire une diminution de la constante diélectrique et de sa dispersion $\Delta \epsilon''$.

Lorsqu'on substitue le lithium au calcium, l'état de démixture des échantillons E_1 et E_2 accentue encore l'accroissement de ϵ' et de $\Delta \epsilon''$. D'autre part, la diminution du paramètre de connectivité p_c montre que l'ion Li^+ est moins fermement lié au réseau que l'ion Ca^{++} et l'écart très important entre les masses de ces ions conduit à une variation très sensible de la fréquence de résonance avec la composition (tableau n°X).

La nette augmentation du facteur de pertes ϵ'' par substitution du lithium au calcium semble avoir deux causes : la démixture observée dans les échantillons E_1 et E_2 entraîne une dispersion de la dimension et de la distribution des interstices grâce auxquels se produit la relaxation, élargissant ainsi le spectre et surtout atténuant le maximum.

TABLeAU n° X : Influence de la composition d'un verre de silicate alcalin sur les paramètres fondamentaux de l'absorption diélectrique (Séries lithocalcique et sodocalcique) .

	$\theta = 160^{\circ}\text{C}$			$\theta = 141^{\circ}\text{C}$		
	E_1	E_2	E_3	G_1	G_2	G_3
$\Delta E' = E_s - E_{\infty}$	10,9	12,2	15,5	19,5	20,2	20,5
ϵ''_{max}	2,65	2,90	3,70	4,40	4,45	4,20
$\nu_c \text{ (Hz)}$	650	4500	32000	125	270	2300

TABLeAU n° XI : Quantité d'électricité restituée à la décharge .

		QUANTITÉ D'ELECTRICITÉ (millicoulomb)				
		G_1	G_2	G_3	E_3	S. Ph. Ale. [*]
DURÉE DE CHARGE	15 heures	0,28	0,76	0,92	0,66	
	24 heures	0,30	0,94	1,00	0,64	4,3
	48 heures	0,93	0,70	1,04	0	10
	68 heures	0,52	0,45	0,29	0	7,6 ^{**}

(*) : Avec une résistance de décharge de 100 K Ω

(**) : Durée de charge : 64 heures

De plus le faible rayon ionique de Li^+ (0,68 Å) provoque une diminution de la compacité de la structure et une extension des interstices favorisant la relaxation.

- Cas du sodium - L'augmentation de la constante diélectrique ϵ' lors de la substitution du sodium au calcium a pour cause la polarisabilité beaucoup plus élevée de l'ion Na^+ en même temps que la réduction de 72 à 67 % du pourcentage de silice au cours de cette substitution.

En raison de la différence minime des rayons ioniques de Na^+ et Ca^{++} et de l'absence de démixtion, on observe pour les échantillons sodocalciques une plus grande uniformité des domaines de relaxation quelle que soit la composition, de sorte que les maxima des pertes sont sensiblement les mêmes pour les trois types d'échantillons.

La diminution du paramètre de connectivité p_c et l'augmentation sensible de la fréquence de résonance par substitution du sodium au calcium ont les mêmes causes que pour la série lithiocalcique (tableau n° X p.48).

3 - Polarisation électrolytique

Alors que le comportement des silicates lithiocalciques et des silicates sodocalciques ne diffère que très peu quant à la conduction, nous avons relevé en absorption diélectrique des différences plus sensibles. Nous les avons interprétées au moyen des propriétés physico-chimiques des corps simples entrant dans la composition des échantillons étudiés.

En revanche l'observation des courbes de décharge (figures 14, 15, 16, p.29, 30, 31) montre, selon que l'alcalin est le lithium ou le sodium, une différence très nette de comportement se traduisant par l'absence ou l'apparition d'une double décharge.

Pour analyser le phénomène expérimental, nous remarquons que la

première décharge observée avec la série sodocalcique est telle que le lieu des minima a l'allure d'une exponentielle décroissante dont les paramètres sont fonction de la composition de l'échantillon (figure n°25). Les courbes de cette figure peuvent être rapprochées d'une exponentielle-type représentant une décharge électronique propre à chaque série d'échantillons (figure n°26). A cette décharge électronique se superpose une décharge ionique qui est fonction de la durée de la charge (courbes nos I, II, III de la figure n°26); la résultante a l'aspect des courbes expérimentales, qui dépend de l'inertie des ions mobiles en translation comme en orientation.

L'attribution de la deuxième phase de décharge à la migration ionique ne peut expliquer la différence entre le comportement des verres au lithium et celui des verres au sodium que si le mécanisme de transport ionique n'est pas le même. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous basons sur une interprétation théorique proposée par Volger, Stevels & Van Amerongen (2) utilisant les résultats numériques de la relaxation diélectrique pour calculer le produit d^2 . N, où d représente la distance caractéristique de saut de l'ion pendant son transport dans un verre et N le nombre d'ions contribuant à la polarisabilité.

La formule employée a été établie par Onsager :

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{1}{9 \epsilon_0} \times \frac{d^2 e^2 N}{4 K T} \times \frac{3 \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)}{(2 \epsilon_s + \epsilon_\infty) (\epsilon_s + 2)}$$

$$d^2 N = \frac{36 \epsilon_0 K T}{\epsilon_s \cdot e^2} \times \frac{(2 \epsilon_s + \epsilon_\infty) (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty + 2)^2}$$

Les variations de $d^2.N$ avec la température font l'objet de la figure n°27.

Avant d'interpréter les courbes de cette figure, rappelons brièvement les mécanismes de transport ionique proposé par Haven et Stevels (20) :

- mécanisme de transport libre
- mécanisme de transport par lacune
- mécanisme de transport par interstices à courte ou à longue distance
- mécanisme de transport interstitiel indirect.

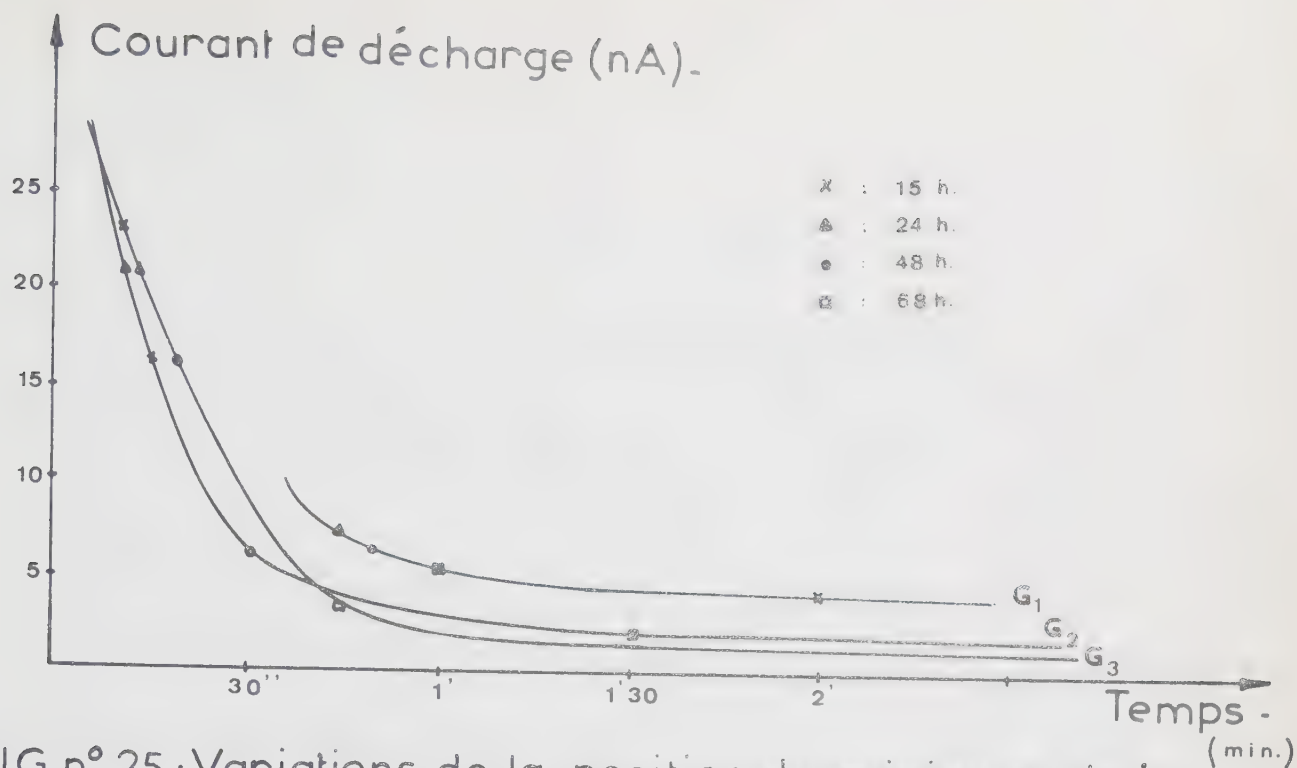


FIG n° 25 : Variations de la position du minimum de la décharge en fonction de la durée de la charge (série sodocalcique).

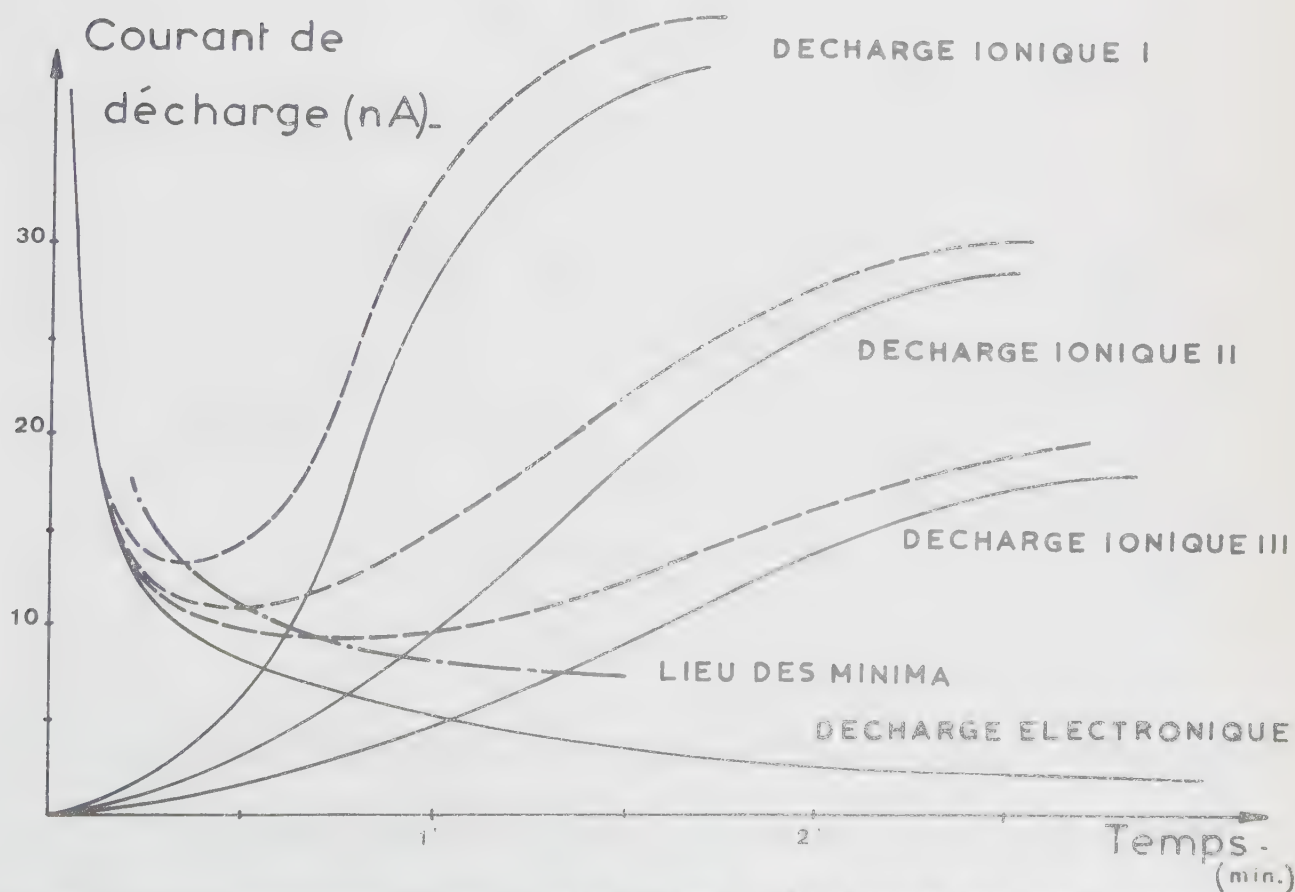


FIG n° 26 : Superposition-type des décharges ioniques et électronique (Représentation schématique).

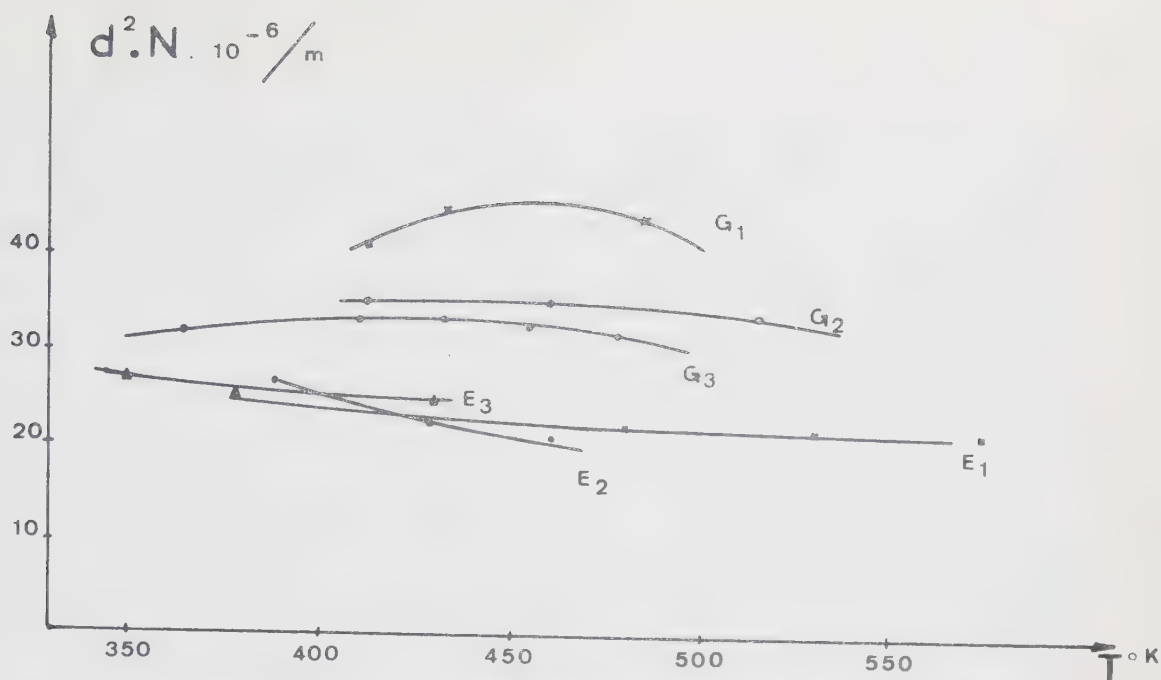


FIG n° 27: Variations du produit $d^2.N$ avec la température
 d : distance de saut ionique.
 N : nombre d'ions contribuant à la polarisabilité.

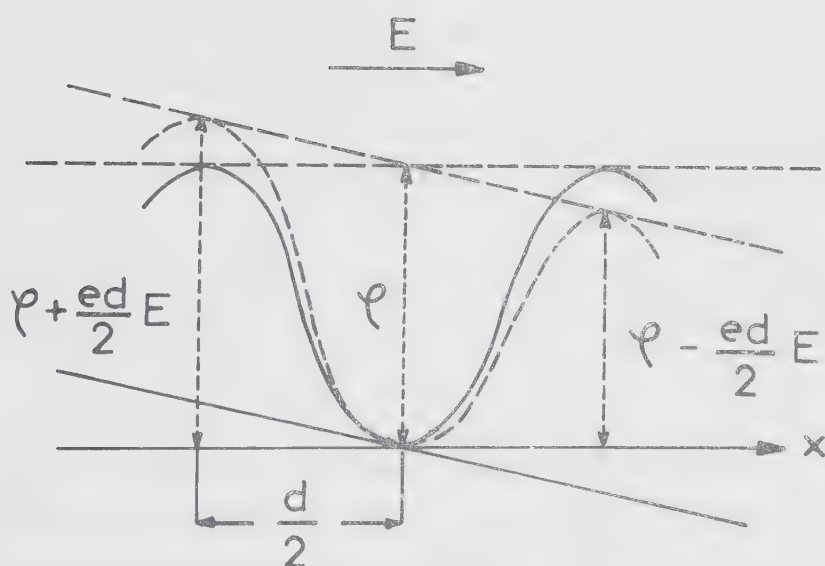


FIG n° 28: Représentation schématique de la déformation d'une barrière de potentiel φ par un champ E
 d : distance de saut ionique.
 e : charge de l'ion.

Dans le cas du lithium, le nombre d'ions dissociés est une fonction croissante de la température* alors que le nombre d'ions contribuant à la polarisabilité est une fonction décroissante. Puisque l'on suppose la distance de saut d constante pour chaque type de verre, ceci signifie donc que le nombre de sites vacants diminue. La migration alcaline prépondérante dans le silicate de lithium est une migration par lacune. Les ions Li^+ occupent donc les puits de potentiel et se déplacent lorsqu'un champ est appliqué, parce que celui-ci abaisse une des barrières encadrant le puits de potentiel (figure n° 28) : lorsque l'on décharge l'échantillon lithiocalcique, il n'y a plus de champ appliqué, les barrières de potentiel sont alors trop élevées pour les ions Li^+ qui sont immobilisés dans l'état de fin de charge : la décharge ionique est inexistante. Seul l'échantillon E_3 , grâce au nombre élevé de porteurs ioniques qu'il contient, présente une décharge ionique lorsque la durée de charge ne dépasse pas 24 heures. Au-delà, l'altération profonde des électrodes contribue à rendre la polarisation irréversible, empêchant ainsi l'apparition de la décharge ionique.

Pour le sodium, le nombre d'ions dissociés reste une fonction croissante de la température, alors que le nombre d'ions contribuant à la polarisabilité présente un maximum. Il semble que l'on passe donc, par augmentation de température, d'un transport par interstices à un transport où les lacunes jouent un rôle prépondérant. L'utilisation des interstices pour leur déplacement donne aux ions Na^+ un cheminement possible même après qu'un champ extérieur, nécessaire pour provoquer un déséquilibre des charges électriques, cesse d'être appliqué. Cela expliquerait l'amplitude du phénomène de double décharge que nous avons toujours observé dans ce cas.

Cette utilisation des positions intersticielles par les ions Na^+ , admise également dans de récents travaux, tels ceux de Haven (21), prouve que les silicates sodocalciques présentent une structure moins fermée que les silicates lithiocalciques : les barrières de potentiel y sont moins élevées et les domaines utilisés pour tous les déplacements plus déformables. Ce résultat, déjà mis en évidence par la détermination des

* Voir page 45 .

énergies d'activation et de tous les paramètres de la relaxation diélectrique, la connectivité en particulier, est encore confirmé par la mesure de l'indice de réfraction ; celui-ci est de 1,533 pour le verre E_2 et de 1,547 pour le verre E_3 , alors qu'il n'est plus que de 1,523 pour G_1 , de 1,52 pour G_2 et de 1,517 pour G_3 .

Nous avons vu sur les courbes de la figure n°15 p. 30 que l'influence de la durée de la charge sur la position du minimum était réduite et qu'il apparaissait un compromis entre l'inertie ionique et l'énergie d'activation de migration des ions, énergie liée au temps de charge. Ce compromis conduit à l'existence d'une durée de charge optimale, de l'ordre de 24 à 48 h. pour les trois verres G_1 , G_2 et G_3 ; pour une charge de durée inférieure (15 h.), le niveau de la décharge ionique croît avec le pourcentage d'alcalin (figure 16 p. 31). Cette inversion de l'importance du phénomène de décharge ionique apparaît également sur la figure n°29 qui représente les seules décharges ioniques, cependant que la figure n°30 p.56 met en évidence l'existence d'un maximum de quantité d'électricité restituée après une charge déterminée (tableau n° XI p. 48): l'énergie acquise par les ions en déplacement comme en orientation est alors suffisante et l'altération des électrodes, donc l'augmentation de la résistance de contact, reste encore assez réduite. Notons que la sélectivité des courbes de restitution de la charge électrique est une fonction décroissante de la teneur en alcalin alors que le maximum de quantité d'électricité restituée en est une fonction croissante.

4 - Relation avec divers résultats expérimentaux

Nous touchons de près au problème des charges d'espace et de la présence de dipôles superficiels au moment où nous introduisons les barrières de potentiel*, dont l'existence entraîne l'abandon de l'hypothèse d'une distribution homogène du champ électrique dans l'échantillon étudié. Nous devons cependant considérer que nous avons toujours opéré avec des densités de champ faibles et des échantillons suffisamment épais pour pouvoir réduire l'influence de barrières superficielles. Ceci explique que la

* Voir page 53

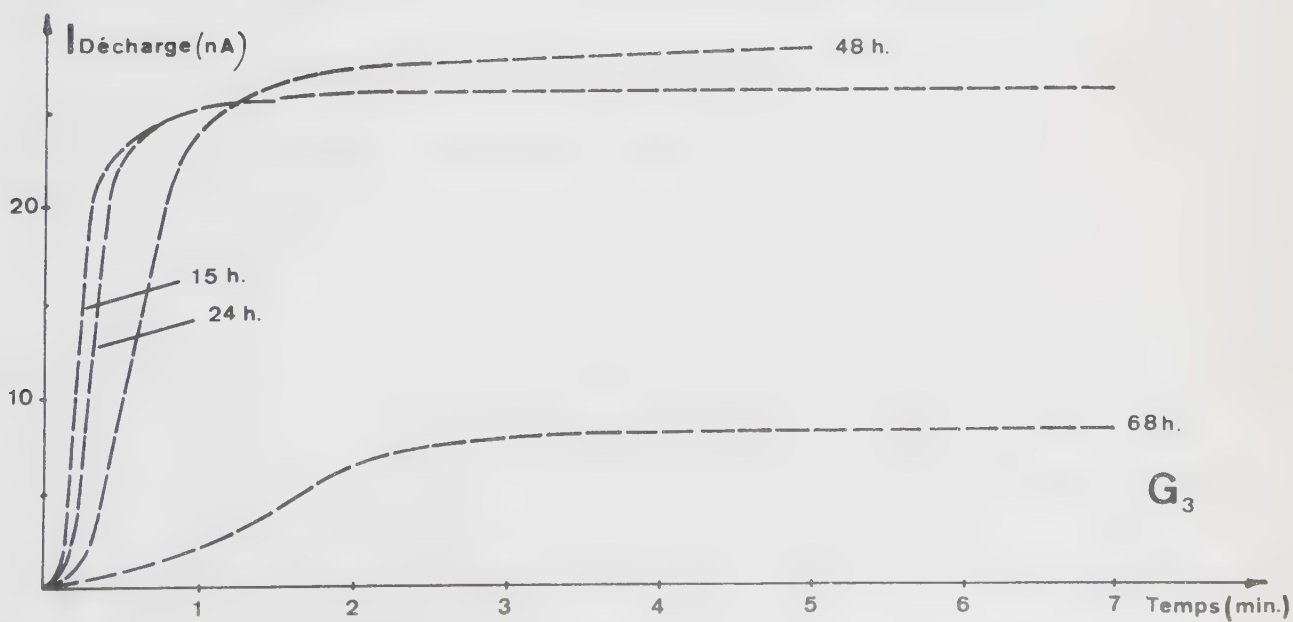
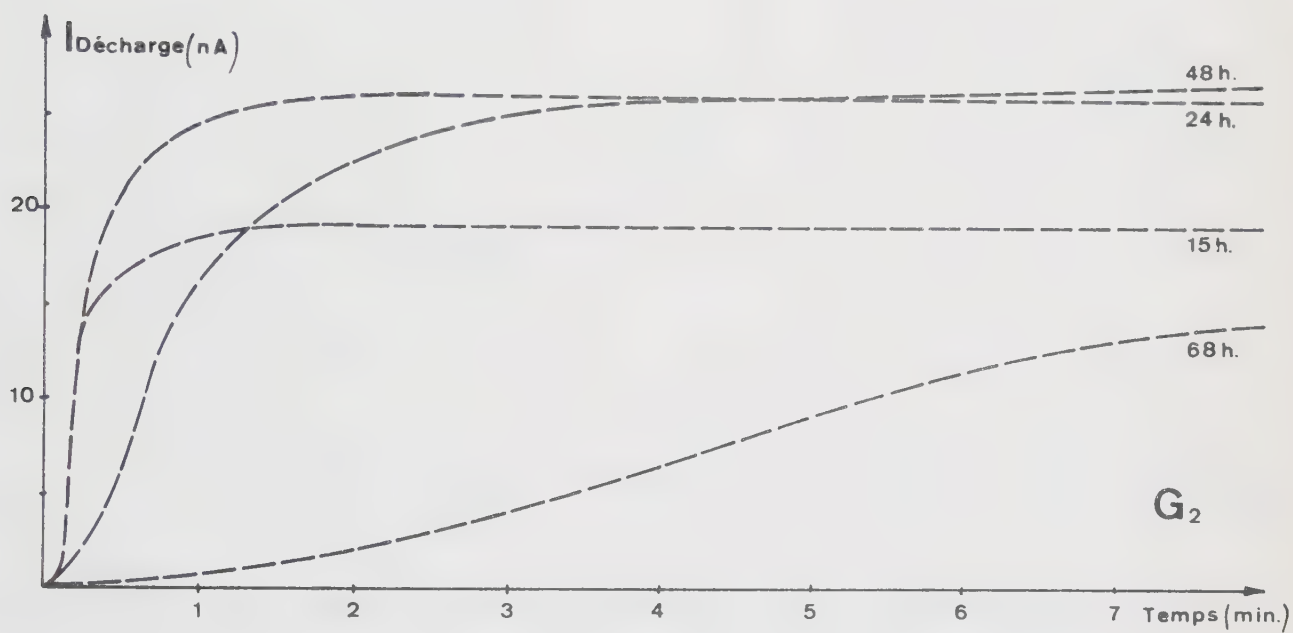
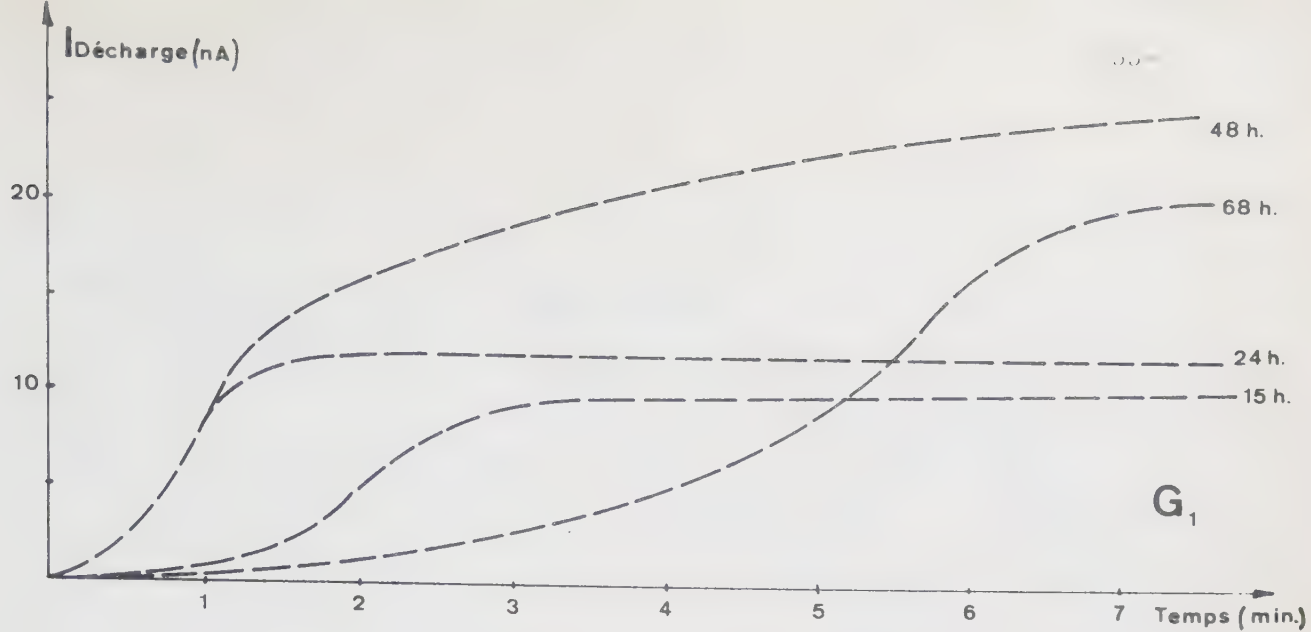


FIG n° 29 : Caractéristiques de dépolarisation ionique des échantillons sodocalciques .

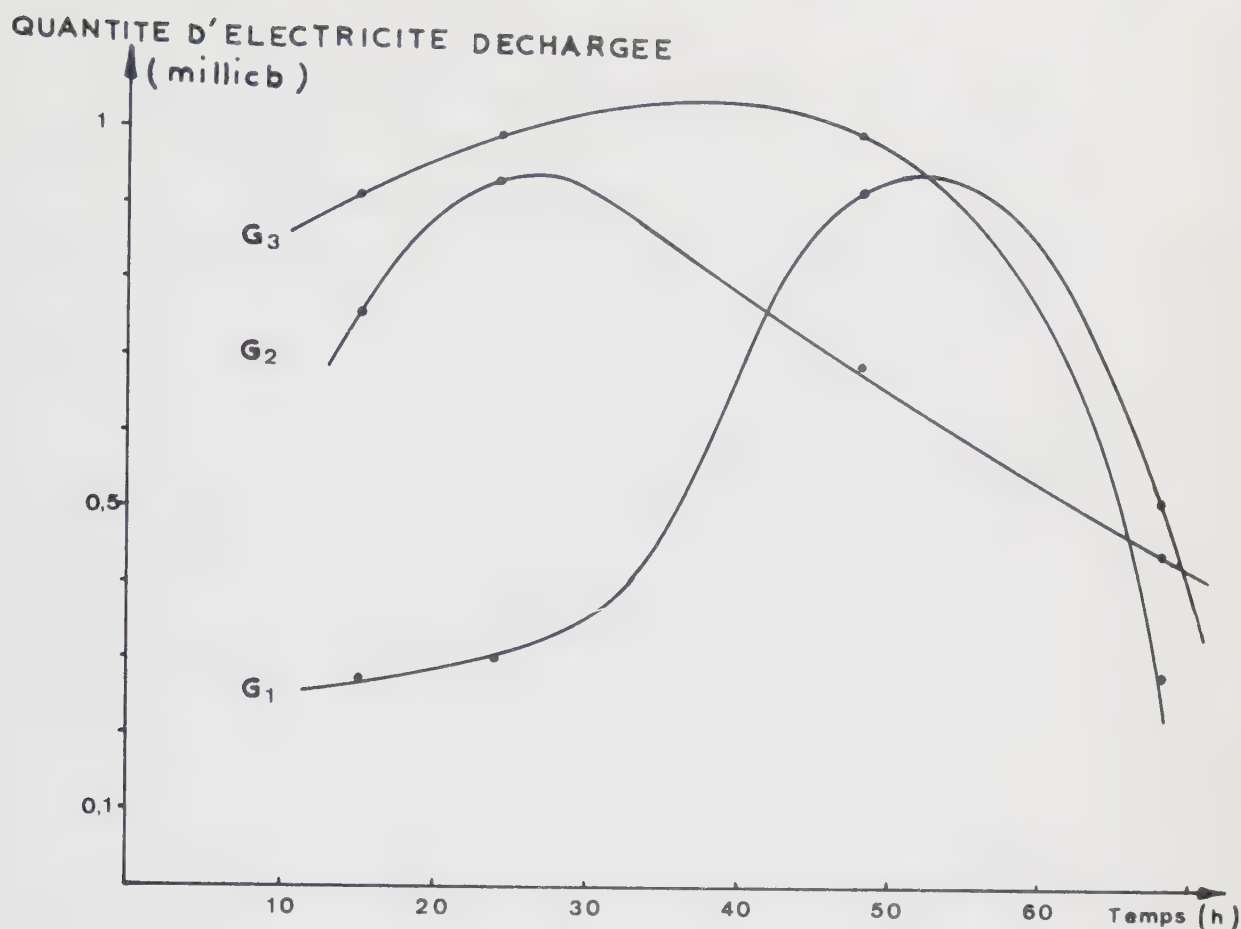


FIG n° 30 : Variations de la quantité d'électricité restituée à la décharge en fonction de la durée de la charge (série sodocalcique).

variation de résistivité n'est pas proportionnelle à la racine carrée de la tension appliquée (figure 31 p.58), celle-ci étant insuffisante pour que le champ électrique soit supérieur au champ de diffusion défini par Goffaux (22) et étudié dans le cas du verre par Barton (23).

De même nous pouvons admettre que le diélectrique utilisé n'était pas hétérogène d'un point de vue macroscopique, de sorte que nous rejoignons les conclusions de Volger et Stevels (2) sur l'effet réduit de la polarisation interfaciale au niveau des électrodes, phénomène étudié de façon approfondie par Arnoult et Sixou (24 et 25), notamment sur les structures M.O.S. (métal-oxyde-semiconducteur).

Enfin il nous faut également tenir compte des travaux portant sur un effet de polarisation lente qui se manifeste dans les isolants solides ; ce phénomène donne naissance à des courants d'absorption et de désorption observés et utilisés par Lacoste (26) et Barton (16) pour mettre en évidence un processus de relaxation diélectrique en très basse fréquence.

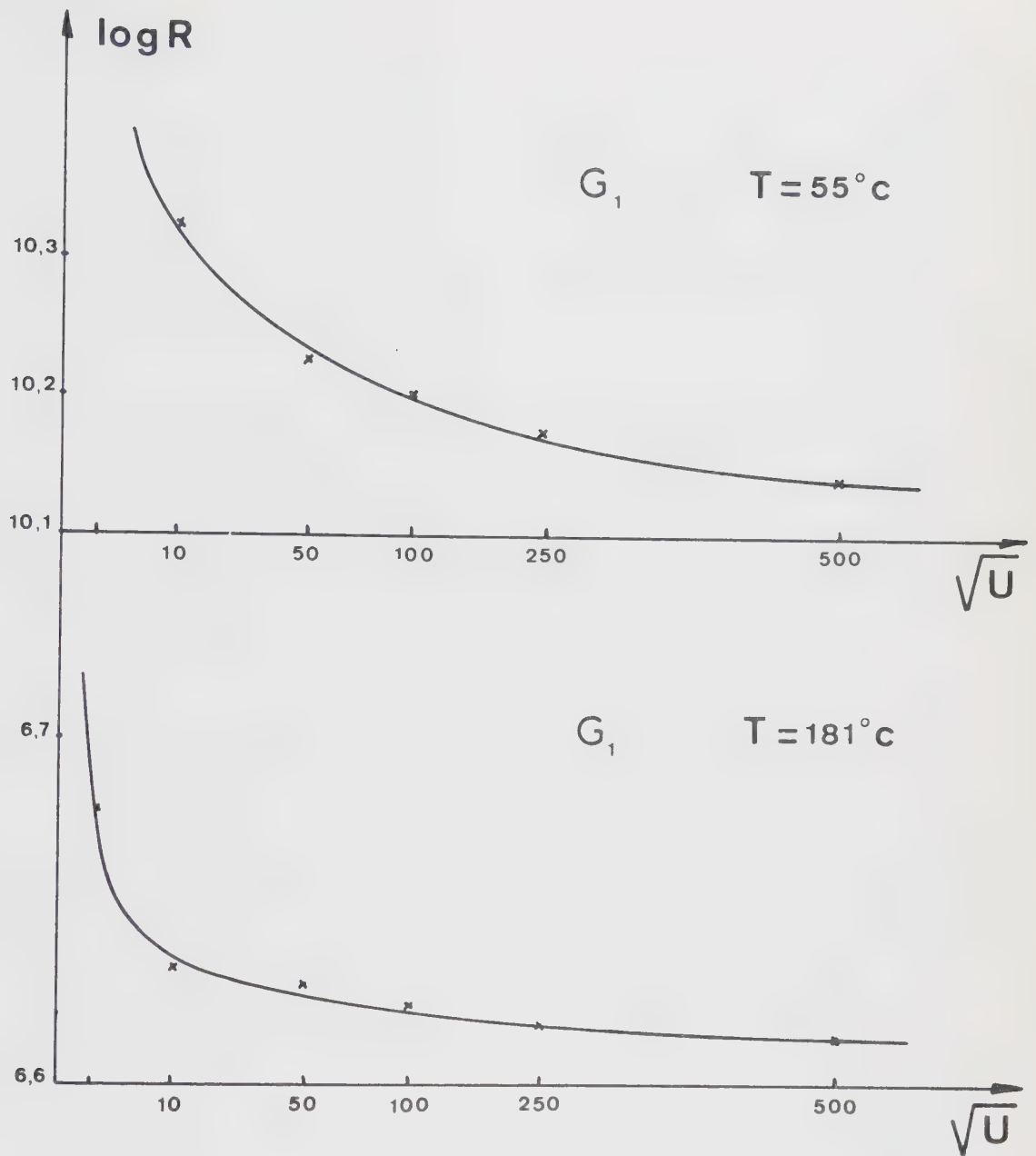


FIG n°31 : Variations de la résistance de l'échantillon G_1 avec la tension appliquée.

VII - CONCLUSION

Les trois méthodes mises en oeuvre pour comparer le comportement des ions alcalins dans des verres de silicates lithiocalciques et sodocalciques ont été successivement : la mesure de la conductibilité électrique sous champ faible, la mesure de l'absorption diélectrique en basse fréquence et enfin l'étude de la polarisation électrolytique par un champ continu de l'ordre de 2 Kv/cm.

L'observation des phénomènes de conductibilité électrique constitue une méthode globale aboutissant à la détermination d'une énergie d'activation de conduction propre à chaque type de verre. Mais, par un effet de compensation, cette énergie varie assez peu lorsqu'on remplace le lithium par le sodium. Cette méthode ne semble donc pas assez sensible pour faire la distinction cherchée.

Les mesures d'absorption diélectrique ont été explicitées en utilisant les caractéristiques physiques comparées des ions Li^+ et Na^+ et ont en outre montré que, pour une même teneur en alcalins, la polarisabilité du milieu est plus grande avec des ions Na^+ qu'avec des ions Li^+ . En se basant sur la dispersion des temps de relaxation du phénomène d'absorption ionique, on a défini un paramètre de connectivité de la structure qui indique nettement que la cohésion du réseau vitreux diminue quand on y remplace, en proportions moléculaires équivalentes, le lithium par le sodium.

C'est finalement la troisième méthode, celle qui fait appel à la mesure du courant de dépolarisation apparaissant à l'issue d'une polarisation électrolytique prolongée, qui montre le mieux la différence de comportement entre les deux porteurs ioniques. Alors que tous les verres de silicates sodocalciques présentent un courant de dépolarisation s'établissant en deux phases superposées, les verres homologues contenant du lithium ont un courant de décharge qui suit une décroissance très rapide pour devenir presque inobservable. Cette constatation suggère qu'il existe un mécanisme de transport ionique différent pour chacune des séries de silicates, lithiocalciques et sodocalciques.

D'une part l'ion Na^+ verrait se confirmer sa tendance à utiliser les interstices d'une structure plus lâche pour migrer sous l'effet d'un champ et se dépolariser après application de ce champ ; d'autre part l'ion Li^+ migrerait en utilisant les lacunes, ce qui entraîne pour lui l'impossibilité de franchir les barrières de potentiel en l'absence de champ et son blocage dans l'état de fin de charge si son énergie de vibration thermique est insuffisante.

Cette hypothèse est confirmée de façon théorique à partir des résultats numériques de la relaxation diélectrique. Elle paraît en accord complet avec les résultats expérimentaux que nous avons pu consulter et montre combien l'ion Na^+ jouit de propriétés migratoires favorables par rapport à l'ion Li^+ dont les caractéristiques physiques semblent pourtant mieux appropriées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - O.V. MAZURIN : Electrical properties and structure of glass -
Ed. : Consultants Bureau, 1965 p. 5-48
- 2) - J. VOLGER, J.M. STEVELS & C. Van AMERONGEN : The dielectric relaxation of glass and the pseudo-capacity of metal-to-glass interfaces, measured at extremely low frequencies - Philips Research Reports 8 (décembre 1953) p.452-470
- 3) - R.L. MÜLLER : Electrical properties and structure of glass -
Ed. : Consultants Bureau, 1965 p. 64-68
- 4) - R.J. CHARLES :
 - a) - Some structural and electrical properties of lithium silicate glasses - Journ. Amer. Ceram. Soc. 46 (1963) p. 235-243
 - b) - Polarization and diffusion in a silicate glass - Journ. Applied Phys. 32 (6), 1961, p.1115-1126
 - c) - Structural state and diffusion in a silicate glass - Journ. Amer. Ceram. Soc. 45 (1962) p.105-113
- 5) H.E. TAYLOR : An investigation of the dielectric relaxation exhibited by glass - I - Journ. Soc. Glass Techn. 41 , 203 (1957) p.350-382
-II - Journ. Soc. Glass Techn. 43, 211 (1959) p.124-146
- 6) - W.H. ZACHARIASEN : The atomic arrangement in glass - Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) p. 3841-3851
- 7) - L. PAULING : The nature of the chemical bond - Ed. : Cornell - 1960 p. 97-102.
- 8) - P.W.L. GRAHAM, L.E. CROSS & G.E. RINDONE : Dielectric permittivity and loss of glasses in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ - Phys. Chem. Glasses 10, 6 (1969) p.217-225

- 9) - L. PROD'HOMME & P. GUIDEE : Détermination du spectre hertzien de la relaxation ionique dans les verres - C. R. Acad. Sciences (C) 271 , 25 (1970) p. 1487-1491
- 10) - L. HEROUX : Dielectric relaxation spectra of lithium borosilicate glasses - Journ. Applied Phys. 29 ,12 (1958) p.1639-1645.
- 11) - H. MOORE & R.C. de SILVA - Study of electrical properties of alkali-lime-silica glasses, some containing boric oxyde or alumina, in relation to glass structure - Journ. Soc. Glass. Techn. 36 , 168 (1952) p.5-55 T.
- 12) - A.E. DALE, E.F. PEGG & J. E. STANWORTH : Electrical properties of some lithia-containing glasses - Journ. Soc. Glass Techn. 35 , 164 (1951) p.136-145 T.
- 13) - O.L. ANDERSON & D.A. STUART : Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods - Journ. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) p. 573-580
- 14) - C.J. PHILIPS : Calculation of Young's modulus of elasticity from composition of simple and complex silicate glasses - Glass Technology 5 , 6, (1964) p.216-223
- 15) - J.M. STEVELS : Pertes diélectriques dans le verre - Revue Technique Philips 13 , 12 (1952) p.385-396
- 16) - J.L. BARTON : La relaxation diélectrique de quelques verres ternaires: silice, oxyde alcalin, oxyde alcalino-terreux - Verres et Réfractaires 20 , 5 (1966) p. 328 - 335
- 17) S. LE MONTAGNER : Phénomènes de relaxation dipolaire en fonction de la température - Journ. Phys. Radium 21 (1960) p. 609-614
- 18) - W.M. LATIMER : Oxidation potentials - Ed. Prentice hall - cité dans Constantes Physicochimiques (Techniques de l'Ingénieur).

- 19) - D.W. RINEHART : Diélectric loss and the states of glass - Journ. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) p. 470-475
- 20) - Y. HAVEN & J.M. STEVELS : Note on the mechanism of ionic transport in glass - IVème Congrès International du Verre - Paris - Juillet 1956, p.343-357 (1957)
- 21) - Y. HAVEN & B. VERKERK : Diffusion and electrical conductivity of sodium ions in sodium silicate glasses - Phys. Chem. Glasses. 6, 2 (1965) p. 38-45.
- 22) - R. GOFFAUX : Sur les mécanismes de conduction et les propriétés électriques des isolants solides - Rev. Gén. Elec. 74 (11) (novembre 1965) p. 930-936 .
- 23) - J.L. BARTON & M. LEBLOND : Conductivité électrique du verre sous champ élevé - Verres et Réfractaires 24 , 6 (1970) p.225-229 .
- 24) - R. ARNOULT , P. SIXOU & P. DANSAS : Spectres hertziens d'absorption de diélectriques hétérogènes en couches ; polarisation interfaciale - Rev. Gén. Elec. 74 , 11 (1965) p. 944-947 .
- 25) - G. NUZILLAT & P. SIXOU : Sur l'étude des fortes densités d'états de surface dans les structures M.O.S. à l'aide des variations de la capacité complexe en fonction de la fréquence - Journ. de Phys. 30 , 1 (1969) p. 71-81 .
- 26) - R. LACOSTE , PH. LETURCQ & H. MARTINOT : Méthodes d'étude des phénomènes de polarisation lente dans les isolants solides - Rev. Gén. Elec. 74 , 11 (1965) p. 937-943 .

INDEX DES FIGURES

	pages
1) - Cellule expérimentale de mesure	8
2) - Pont de Schering avec résistance de compensation R_p	8
3) - Exemple de tracé d'un cercle de Cole et Cole par la méthode de compensation	10
4) - Cellule expérimentale pour l'étude de la polarisation élec- trolytique	11
5) - Schéma électrique pour l'étude de la polarisation électro- lytique	11
6) - Diagrammes de conductivité de Rasch et Hinrichsen	15
7) - Diagrammes de Cole et Cole pour les séries E et G	17
8) - Variation de la permittivité de ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' avec la fréquence dans les séries E et G (étude isotherme)..	20
9) - Variation de la permittivité ϵ' et du facteur de pertes ϵ'' avec la fréquence pour des teneurs croissantes d'alcalin....	21
10) - Variation de la fréquence de résonance ν_c avec la tempéra- ture	23
11) - Distinction schématique entre conduction et relaxation.....	25
12) - Comparaison des variations du courant de charge selon l'état initial des électrodes	26
13) - Variations du courant de charge en fonction du temps (élec- trodes dorées).....	26
14) - Variation initiale du courant de décharge pour la série lithiocalcique	29
15) - Variation initiale du courant de décharge pour la série sodocalcique	30
16) - Décharge ionique (10 heures - série sodocalcique)	31
17) - Variation du courant de décharge avec le temps en fonction de la durée de la charge (silicophosphate alcalin sur 100 Kohms).....	32
18) - Variations de l'énergie d'activation de conduction E_c des ions avec le rayon ionique	38
19) - Variations des énergies d'activation E_c et E_T avec la teneur en alcalins	38
20) - Variations de $\Delta \epsilon'$ avec la température	41

	pages
21) - Variations du produit $\Delta \epsilon'$. T avec le pourcentage d'oxyde alcalin	41
22) - Variations de $\log \nu_0$ avec le pourcentage d'oxyde alcalin..	43
23) - Variations de la masse volumique ρ avec le pourcentage d'oxyde alcalin	43
24) - Variations de la permittivité ϵ' et de sa limite statique ϵ_s avec la température (courbes équifréquences à 40 hz, 100 hz, 250 hz et 400 hz).....	44
25) - Variations de la position du minimum de la décharge en fonction de la durée de la charge (série sodocalcique) ...	51
26) - Superposition-type des décharges ioniques et électronique (représentation schématique)	51
27) - Variations du produit $d^2.N$ avec la température (d : distance de saut ionique, N : nombre d'ions contribuant à la polarisabilité)	52
28) - Représentation schématique de la déformation d'une barrière de potentiel φ par un champ électrique E (d : distance du saut ionique, e : charge de l'ion)	52
29) - Caractéristiques de dépolarisation ionique des échantillons sodocalciques	55
30) - Variation de la quantité d'électricité restituée à la décharge en fonction de la durée de la charge (série sodocalcique).....	56
31) - Variations de la résistivité avec la tension appliquée.....	58

INDEX DES TABLEAUX

	pages
I - Compositions moléculaires des verres étudiés	13
II - Valeurs expérimentales de E_c et $T_{k\ 100}$	13
III - Mesures d'absorption diélectrique à la température ambiante	18
IV - Mesures d'absorption diélectrique au pont de Schering..	19
V - Comparaison des énergies d'activation de conduction et de relaxation	24
VI - Variations de $\log \gamma_o$ avec la composition des verres ...	24
VII - Position du minimum intermédiaire de la décharge selon le type de verre et la durée de la charge	24
VIII - Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation de conduction E_c et de la température $T_{k\ 100}$ (séries lithiocalcique et sodocalcique)..	39
IX - Mesures de la masse volumique des échantillons lithiocalcique et sodocalcique	39
X - Influence de la composition d'un verre de silicate alcalin sur les paramètres fondamentaux de l'absorption diélectrique (séries lithiocalcique et sodocalcique)...	48
XI - Quantité d'électricité restituée à la décharge selon le type de verre et la durée de la charge	48

INDEX DES PLANCHES

n° 1 - Altérations anodiques (série lithiocalcique)	34
n° 2 - Altérations anodiques (série sodocalcique)	35
n° 3 - Altérations en profondeur à partir de l'anode de l'échantillon (série sodocalcique)	36

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :
THESE DE : DOCTEUR-INGENIEUR

NOM : GUIDEE
Prénoms : Philippe
né le 6 Juillet 1942 à Lodève Dép^t : Hérault

1ère THESE : " Application de méthodes électriques à la comparaison des
mobilités respectives des ions Li^+ et Na^+ dans les verres de silicates.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 16 Juillet 1971

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. F. /".

